AND 116 FEBRUAR 1950 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAY 4 '50

KOLLOID ZEITSCHRIFT

EITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

rgan für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** Berlin

INHALT.

skussionstagung Marburg/Lahn 16. und 17. Mai 1950 „Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen" 65

anegold, E. (Höxter) und M. Härtel (Dresden-Coswig), Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme XXV/1: Freie und behinderte Schrumpfformen von Lyogelen und Lyopasten (mit 17 Abb.) 66

anegold E. (Höxter) und M. Härtel (Dresden-Coswig), Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme XXV/2: Schrumpfformen gelierter Deck- und Bindeschichten und die Fugenfestigkeit von Dreiblattverbänden (mit 9 Abb.) 80

runer, E. (Clausthal) und R. E. Vogel (Leutkirch), Das Quellungsverhalten von Bentoniten in Abhängigkeit von der Kationensorption, (mit 11 Abb.) 88

us dem Laboratorium für Feinmeßtechnik und Werkstoffveredlung Flensburg

öhme, W. und A. Gädeke, Zum Gießen photographischer Emulsionen (mit 2 Abb.) 99

Aus der Abteilung für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG Berlin

Ruska, E. (Berlin), Über neue magnetische Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope im Strahlspannungsbereich von 40 . . . 220 kV (Teil I) (mit 12 Abb.) 102

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Leverkusen

Hoyer, H., Wasserstoffbrückenverbindung und chromatographische Trennbarkeit isomerer Stoffe 121

Bücherbesprechungen 122

Referate:

I. Grenzschichtforschung 122

II. Film- und Fadenforschung 123

III. Kolloidforschung 123

VI. Biochemie und Medizin 124

VII. Technische Kolloidforschung 125

ERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig) Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten

Beyer, E. (Göttingen), Bericht über die Tagung der „Faraday Society" in Reading vom 22. – 24. Sept. 1949 — Chromatographie.

Götte, E. K. (Düsseldorf), Der Einfluß von Kolloidelektrolyten auf die Quellung isolierter Epidermis.

Hosemann, R. (Treysa-Hephata), Röntgeninterferenzen an kolloiden Systemen.

Jost, W. (Marburg), Chemische Kinetik der Bakterienzelle.

King N. (Malmö), Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte.

Küster, E. (Gießen), Raphael Eduard Liesegang.

Lange, H. (Düsseldorf), Massenwirkungsgesetz auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen.

Leichter, H. (Clausthal-Zellerfeld), Zur Phänomenologie der Kryolyse.

Manegold, E. (Höxter), Schaum.

Manegold, E. (Höxter), Freie und erzwungene Schwebungen.

Manegold, E. (Höxter i. W.), Die Bedeutung der Donnansperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung.

Metzger, G. und F. Sauerwald (Halle), Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon.

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Quantitative Untersuchungen des Rheodichroismus an Protoplasma.

Scheele, W. und T. Timm (Hannover), Beziehungen zwischen Fließverfahren und Hochelastizität bei Polymerisation.

Schmalfuß, H., H. Schoppe und R. Recke (Giengen a. d. Brenz), Über die Fähigkeit von Zuckerlösungen in Gegenwart geeigneter Kolloide Gasbläschen zu halten.

Schwaben, R. und H. Umstätter (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI: Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Walther, H. (Leipzig-Wiederitzsch), Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe.

Wirth, I. K. †, Über die Leistungsprojektion bei Membranen und Diaphragmen.

Wolf, F. und F. Sauerwald (Halle), Oberflächenspannungsmessungen: Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung.

Zahn, H. (Heidelberg), Zur Superkontraktion von Keratinfasern.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzmitteilungen und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 116 Februar 1950 Heft 2

EINLADUNG

zur

Diskussionstagung Marburg/Lahn

16. und 17. Mai 1950

„Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen"

Einleitende Referate

1. a) Größe und Form kristalliner Bereiche, Herr O. Kratky / Graz
   b) Kristalliner Anteil, Herr P. H. Hermans / Utrecht
2. Orientierungszustände, Herr W. Kast / Krefeld
3. Anisotropie, insbes. optische, Herr H. A. Stuart / Hannover
4. Optische Streuung, Herr A. Peterlin / Ljubljana
5. Dielektrisches Verhalten, Herr F. Würstlin / Ludwigshafen
6. a) Fließverhalten, Herr W. Scheele / Hannover
   b) Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung, Herr F. H. Müller / Marburg
7. Quellung, Herr A. Münster / Frankfurt
8. Transformationsintervall, Herr E. Jenkel / Aachen
9. Permeation, Herr R. M. Barrer / Aberdeen
10. Schalleitung, Herr G. Natta / Mailand

Die Tagung ist als eine reine Diskussionsveranstaltung gedacht. Die einleitenden Referate sollen den Teilnehmern ca. 14 Tage vor dem Termin in Korrekturfahnen-Abzügen zugestellt werden. Die Kenntnis des Inhalts der Vorträge im einzelnen wird also vorausgesetzt, so daß sich die Herren Vortragenden darauf beschränken können, in knappen Sätzen die wesentlichen Punkte nochmals in Erinnerung zu bringen.
In der anschließenden Diskussionszeit von ca. je 1½ Stunden für jeden der 10 Punkte können und sollen Bemerkungen und Überlegungen, auch längerer Art, seitens des Auditoriums zum Thema geäußert werden, sowie weitere mit diesem in Zusammenhang stehende Fragen angeschnitten werden.
Die Diskussionen werden festgehalten und dann den Diskussionsrednern zu nochmaliger Überarbeitung übergeben. Sie sollen, zusammen mit den Vorträgen, möglichst anschließend in einem Sonderheft der Kolloidzeitschrift veröffentlicht werden.

Eine Teilnahme steht natürlich jedem Interessenten offen, doch muß die Leitung sich bei den noch persönlich zu versendenden Einladungen zunächst auf einen gewissen Kreis beschränken, damit sie für diesen die Zusendung von Fahnenabzügen möglichst einhalten kann; denn die Zahl der vom Verlag der Kolloidzeitschrift freundlicherweise zur Verfügung gestellten Fahnenabzüge ist naturgemäß beschränkt.* Wir bitten jedoch, evtl. nicht eingeladene, dringende Interessenten, sich rechtzeitig zu melden (vor dem 15. 4. 1950), damit versucht werden kann, auch diese für eine Belieferung von Fahnenkorrekturen — u. U. gegen einen geringfügigen Unkostenbeitrag — zu berücksichtigen.

Die Tagung ist mit keinen offiziellen gesellschaftlichen Veranstaltungen außer mit einem zwanglosen Beisammensein verbunden, schon im Hinblick auf die anschließende Haupttagung der Bunsengesellschaft.

Prof. Dr. F. H. Müller
am Physik.-Chem. Institut der Philipps-Universität Marburg/L, Marbacher Weg 15

*) Es soll keinerlei Beitrag erhoben werden. Die Teilnehmer kommen für Unterkunft und Verpflegung selbst auf. **Quartieranmeldung mit genauen Angaben der betreffenden Übernachtungen bis spätestens 15. April 1950** an das Physikalisch-Chemische Institut, (16) Marburg/Lahn, Marbacher Weg 15, z. Hd. von Herrn Prof. F. H. Müller erbeten. Die Unterbringung wird durch den Verkehrsverein, Marburg, Bahnhofstraße erfolgen.

Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme XXV 1.

Freie und behinderte Schrumpfformen bei der kapillaren Schrumpfung von Lyogelen und Lyopasten

Von Erich Manegold (Höxter) und Martin Härtel (Dresden-Coswig)

Mit 2 Übersichtstafeln und 17 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1949)

Allgemeine Grundlagen

Unter „Schrumpfung" oder „Schwindung" versteht man ganz allgemein eine spontane, durch innere Kräfte verursachte dichtere Anordnung der Bausteine eines kleinmolekular aufgebauten Verbandes (z. B. Wasser, Kupfer usw.) oder eines großmolekular bzw. micelar aufgebauten Verbandes (z. B. Gelatine-Hydrogel) oder eines Riesenmoleküls (z. B. vernetztes Polystyrol als Lyogel oder Xerogel).

Die Schrumpfung offenbart sich:
durch Volumverminderung oder
durch Hohlraumbildung oder
durch Faltenbildung oder
durch Rißbildung oder
durch Flüssigkeitsausbruch oder
durch mehrere dieser Erscheinungen gleichzeitig.

Je nachdem, ob diese inneren Kräfte durch einen physikalischen oder einen chemischen Vorgang aufgelöst werden, kann man eine physikalisch bzw. eine chemisch bedingte Schrumpfung unterscheiden.

Zu der physikalischen Schrumpfung rechnet:
die thermische Schrumpfung infolge Abkühlung,
die kapillare Schrumpfung infolge Trocknung oder Entquellung,
die molekulare Schrumpfung infolge Auflösung, Diffusion oder Neuordnung.

Die chemische Schrumpfung umfaßt die durch chemische Reaktionen ausgelösten Volumverminderungen.

Jede Schrumpfung vollzieht sich in Richtung auf ein Schrumpfungszentrum, das
im Materialinnern (Nach innen gerichtete Schrumpfung = „Innenschrumpfung") oder
in den Materialbegrenzungen (Nach außen gerichtete Schrumpfung = „Außen-, Flächen-, Kanten-, Ecken-Schrumpfung")
liegen kann.

Je nach der Zahl der im Material vorhandenen Schrumpfzentren, kann man ein-zentrige oder mehr-zentrige Schrumpfungen unterscheiden. Außenschrumpfung ist meistens mit einer Hohlraumbildung im Innern des Materials und Innenschrumpfung mit Einwölbungen und Faltungen verbunden.

Vielzentrige Schrumpfung führt in der Regel zu Riß- und Sprungbildungen — sei es auf der Oberfläche oder im Innern.

Schrumpft ein Material unter allseitig gleichmäßigen äußeren Bedingungen, dann handelt es sich um eine „freie Schrumpfung". Sind die äußeren Bedingungen ein- oder mehrseitig ungleichmäßig, dann liegt eine „behinderte Schrumpfung" vor.

Bei einer freien Schrumpfung wird die „freie Schrumpfform" des Materials ausschließlich durch die stofflichen und strukturellen Eigenschaften des Schrumpfkörpers bestimmt z. B. durch die innere Vernetzung und durch die Natur, Zahl und Lage der in ihm vorhandenen Schrumpfzentren. Bei behinderter Schrumpfung treten zusätzlich äußere Einflüsse (z. B. Haften, Kleben, Reibung usw.) hinzu, welche die Schrumpfung in eine bestimmte Bahn lenken und dadurch die freie Schrumpfform verändern.

Besteht zwischen der Änderung des Gewichtes (G), bzw. des spez. Gewichtes (ϱ), des Volumens (V) und der Oberflächengröße (O) des schrumpfenden Materials stets dieselbe Kontinuitäts-Beziehung:

$$G_1 - G_2 = \varrho_1 V_1 - \varrho_2 V_2$$
$$= \text{const}\,(\varrho_1 O_1^{3/2} - \varrho_2 O_2^{3/2})$$

Kugel: $\text{const} = \sqrt{\pi}/6\pi$

Würfel: $\text{const} = \sqrt{6}/36$

Tetraeder: $\text{const} = \frac{\sqrt{6}}{36}\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{6}}$

Oktaeder: $\text{const} = \frac{\sqrt{6}}{18}\sqrt{\frac{\sqrt{3}}{6}}$

Kreiszylinder: $\text{const} = \frac{2\pi\gamma}{[2\pi(2\gamma+1)]^{3/2}}$;

$$\gamma = \frac{h}{2r}$$

dann handelt es sich um eine „formkonstante Schrumpfung" („regelmäßige" oder „reguläre" Schrumpfung).

Besteht diese Beziehung nicht, dann liegt eine formveränderliche Schrumpfung („unregelmäßige" oder „irreguläre" Schrumpfung) vor.

In den meisten Fällen treten formveränderliche, irreguläre Schrumpfungen auf.

Der rückläufige Vorgang der Schrumpfung ist die „Quellung". Dieser Begriff wird aber vorwiegend auf die rückläufige kapillare Schrumpfung angewandt, die auch als „Entquellung" bezeichnet wird und stets mit der Abgabe bzw. Aufnahme einer Flüssigkeit verbunden ist.

Bei einem micelar aufgebauten Material unterscheidet man die zwischenmicelare Quellung von der innermicelaren. Im ersteren Fall erstreckt sich das Eindringen der Quellflüssigkeit auf die zwischenmicelaren Hohlräume, im letzteren Fall werden auch die innermicelaren Hohlräume durch die eindringende Quellflüssigkeit geweitet.

A. Die Schrumpfung von Lyogelen

1. Die Volumänderungen bei der kapillaren Schrumpfung

In der Technik wird die kapillare Schrumpfung in sehr umfangreicher Weise angewandt, z. B. bei dem Verschluß von Flaschen mit Schrumpfkapseln, bei der Herstellung von Reißlacken, Eisblumierungen, Verleimungen und besonders bei der Erzeugung von Kunstfäden und keramischen Produkten[1]).

Bezeichnet man das Gesamtvolumen einer schrumpffähigen Masse mit V, das in ihr vorhandene Flüssigkeitsvolumen mit V_F, das flüssigkeitsfreie Hohlraumvolumen mit V_H und das Volumen der Gerüstsubstanz mit V_G, dann gilt für jeden Zeitpunkt der Trocknung die Kontinuitätsgleichung:

$$V = V_F + V_H + V_G \quad .$$

Für die Volumänderung einer austrocknenden Masse ($\Delta V_G = 0$) ergibt sich die allgemeine Beziehung:

$$\Delta V = -\Delta V_F + \Delta V_H \,,$$

die folgende Grenzfälle erkennen läßt:

Für $\Delta V_H = 0$ erreicht die Volumänderung ihren maximalen Wert $\Delta V = -\Delta V_F$, d. h. die Abnahme des Gesamtvolumens ist eben so groß wie das abgegebene Flüssigkeitsvolumen, sofern die kapillar gebundene Flüssigkeit das gleiche spez. Gewicht besitzt wie die freie Flüssigkeit. Diese Volumänderungen sind bei der Austrocknung von Lyogelen zu erwarten.

Wird $\Delta V_F = \Delta V_H$, dann ist äußerlich keine Schrumpfung erkennbar, weil das abgegebene Flüssigkeitsvolumen genau so groß ist wie das entstandene Hohlraumvolumen, das sich aus einem einzigen Hohlraum oder aus einer Vielheit verschieden großer Hohlräume zusammensetzen kann. Dieser Grenzfall erfaßt in großer Annäherung die Austrocknung von Xerogelen.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen die Volumänderungen, die bei der Austrocknung von Hygrogelen auftreten und mit der Bildung von Hohlräumen verbunden sind.

$$0 \;<\; \Delta V \;<\; \Delta V_F$$

Xerogele Hygrogele Lyogele

Die Tafel 1 gibt einen schematischen Überblick über die Schrumpfungs- und Quellungserscheinungen, wie sie bei verschiedenen Gelen beobachtet wurden.

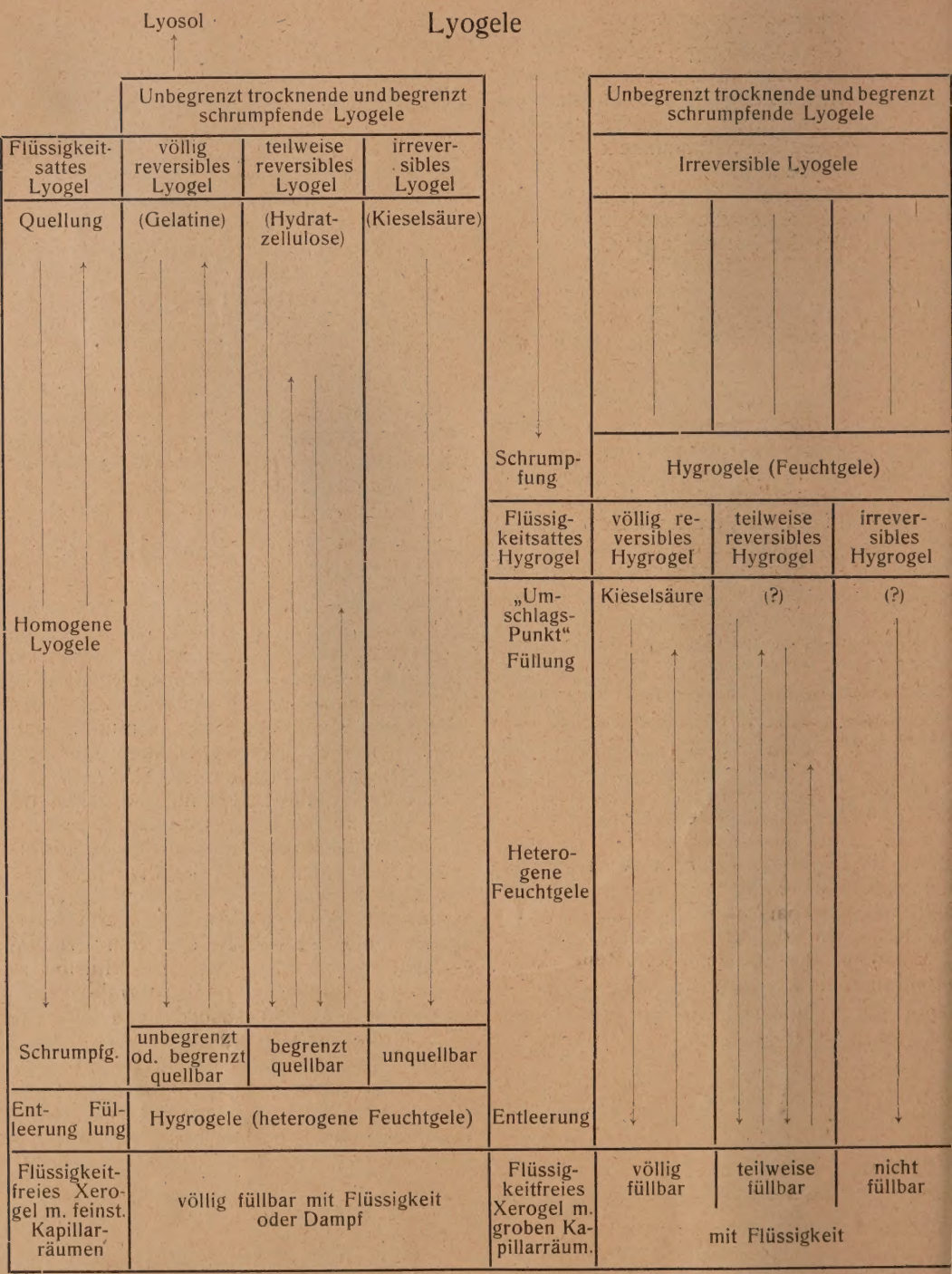
2. Die Schrumpfformen nichtvernetzter Gele[2])

Zum Verständnis der Schrumpfformen ist von vornherein zu beachten, daß in einem nichtvernetzten Lyogel beim Austrocknen an freier Luft oder in einer geeigneten Flüssigkeit Orte bevorzugter Austrocknung, z. B. Ecken und Kanten, auftreten, die unter günstigeren Bedingungen austrocknen und deshalb schneller in den verfestigten und formstabileren Hygrogel-Zustand übergehen als die flächigen Begrenzungen des Lyogels. Ein in Würfelform erstarrtes Lyogel verfestigt sich demgemäß beim Austrocknen von außen nach innen und zwar zunächst in den Würfelecken, dann längs der Würfelkanten und schließlich auf den Würfelflächen.

Sobald sich dieser feste „Rahmen" gebildet hat, wirkt er als Schrumpfzentrum für das eingeschlossene Lyogel, dessen unvernetzte Gerüstsubstanz nun bevorzugt nach den Ecken und Kanten hin abgezogen wird, wobei sich im Innern entweder ein Hohlraum ausbildet (vgl. Abb. 1) oder eine starke Einwölbung der Flächen auftritt (vgl. Abb. 2).

[1]) R. Weingand, Chem. Ztg. **59**, 173 (1935). Hadert, „Rezeptbuch f. d. Farben- u. Lackindustrie" S. 206.
H. Freytag, Glastechn. B. **20**, 71 (1942).
R. Lehmann, Glashütte **66**, 199 (1936).
W. Schramek und E. Zehmisch, Kolloid. Beih. **43**, 93 (1938).
W. Schramek und J. Helm, Kolloid-Z. **85**, 291 (1938).

[2]) R. Ed. Liesegang, Kolloid-Z. **1**, 364 (1907); Kolloid-Z. **7**, 96 (1910); Kolloid-Z. **7**, 305 (1910); Kolloid-Z. **15**, 18 (1914).
E. Hatschek, Kolloid-Z. **35**, 67 (1924); Kolloid-Z. **36**, 202 (1925).
Pukall's keramische Abhandlungen (Coburg 1930).
vgl. a. F. Rinne, Kolloid-Z. **62**, 216 (1933).
K. Schaum, Kolloid-Z., Zsigmondy, Festschrift, Erg. Band zu **36**, 200 (1925).
Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1911**, Heft 28.
H. Erbring, Kolloid-Z. **57**, 195 (1931).



Tafel 1

Schematischer Überblick über die Schrumpfungs- und Quellungserscheinungen verschiedener Gele

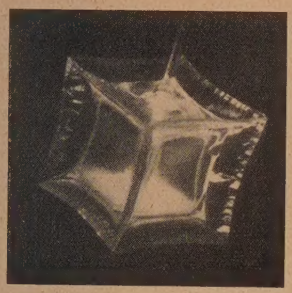


Abb. 1 Freie Schrumpfform eines Gelatine-Würfels
10proz. Gelatine Hydrogel am Glasfaden hängend 2 Tage lang in 96proz. Äthanol, dann 12 Tage lang an Luft getrocknet. Der innere würfelförmige Hohlraum hat sich mit Alkohol gefüllt. („Enhydro". „Ampulle"). Beim Trocknen an der Luft wird der opak weiße Würfel wieder durchsichtig 1:1,5

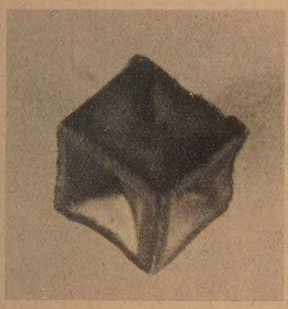


Abb. 2 20proz. Igelit PCU (2410)-Chlorbenzol Gel nach 3tägiger Lufttrocknung
Die Kantenlänge des Würfels hat sich von 2,0 auf 1,6 cm verringert Die Kanten sind schwach, die Flächen stark nach innen gewölbt. Eine Hohlraumbildung war nicht erkennbar

Ist bei einem Hydrogel-Würfel die Entwässerungsgeschwindigkeit (EG) einer Würfelecke größer als die Geschwindigkeit ihrer Bewässerung (BG) aus dem Würfelinneren her, dann muß die Ecke stärker schrumpfen als ihre Nachbarschaft. Dasselbe gilt für die Kante und die Flächenschicht.

Wenn in der trocknenden Zone keine Hohlraumbildung auftritt ($\Delta V = -\Delta V_F$), dann ist die lokale Schrumpfgeschwindigkeit (SG) gegeben durch die Differenz:

$$SG = EG - BG$$

Die Trockenzone bewahrt ihren Lyogelcharakter.

Ist SG < EG—BG, dann erfolgt lokale Hohlraumbildung in der Trockenzone

$$(\Delta V = -\Delta V_F + \Delta V_H)$$

und das Lyogel verwandelt sich hier in ein Hygrogel.

Wird jedoch SG > EG—BG dann muß die Flüssigkeit aus dem Lyogel irgendwie abgepreßt werden (Synärese).

Ist EG = BG, dann treten offenbar keine lokalen Trocknungsunterschiede in der Trokkenzone auf und SG wird = 0.

Da unter allseitig gleichen äußeren Trocknungsbedingungen die Ecken schneller austrocknen als die Kanten und diese schneller als die Flächen, werden sich auch die Ecken durch Schrumpfung schneller verfestigen als die Kanten und diese schneller als die Flächen.

$$(SG)_{Ecke} > (SG)_{Kante} > (SG)_{Fläche}$$

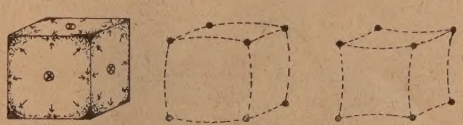
Der schrumpffähige Würfel verfestigt sich also von den Ecken ausgehend über die Kanten und Flächen zu einem Gebilde, dessen Form von den lokalen Unterschieden zwischen der Ent- und Bewässerungsgeschwindigkeit und der Schrumpffähigkeit der Masse abhängt. Von dieser symmetrischen, vielzentrigen „freien Schrumpfform", die sich die Masse bei allseitig gleichen äußeren Trocknungsbedingungen selbst gibt, sind die „behinderten Schrumpfformen" zu unterscheiden, die dann auftreten, wenn die Trockenbedingungen nicht allseitig gleichmäßig sind und künstliche lokale Unterschiede in der Ent- und Bewässerungsgeschwindigkeit bzw. Schrumpfbehinderung hervorgerufen werden.

Falls sich bei der Schrumpfung auch die Oberflächenenergie der Masse auswirken kann, dann müssen die Schrumpfformen von Minimalflächen begrenzt sein. Zumindest muß sich das Streben nach Ausbildung einer Minimalfläche durch abgerundete und kugelige Formen bemerkbar machen.

Die Flüssigkeitsbewegung im Innern des Trockengutes kann als Strömung oder als Diffusion in Erscheinung treten. In groben Kapillarsystemen ist die Geschwindigkeit des „kapillaren Anstiegs" größer als die der Diffusion. In sehr engen Kapillarsystemen können beide von gleicher Größenordnung sein und schließlich wird die Diffusion als alleiniger Transportvorgang übrigbleiben.

In Abb. 3 ist die Ausbildung einer freien Schrumpfform schematisch dargestellt.

Abb. 4 zeigt die Hohlraum- bzw. Lunker-Bildung in einer erstarrenden Leimseife. Durch Abkühlung erstarren hier zunächst die Randschichten der Seife und zwar die Randschichten am Glas frühzeitiger als die an der Luftgrenze.



Die Flächenumrandung Wird zu klein für den Flächeninhalt: Wölbung nach außen

Die Flächenumrandung wird zu groß für den Flächeninhalt: Wölbung nach innen

Abb. 3

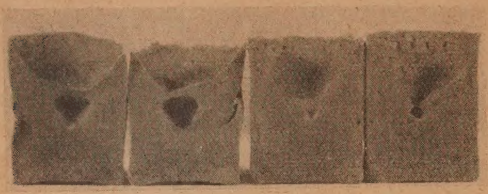


Abb. 4 Hohlraum- bzw. Lunkerbildung in einer erstarrenden Leimseife. L Nat. Gr. n. Stojanoff[3])

Die gleiche Kammer- und Lunkerbildung beobachtet man als behinderte Schrumpfformen auch bei der Austrocknung von Leimfugen.

Die Abb. 5 und 6 zeigen typische Beispiele behinderter Schrumpfformen.

Besonders interessant ist Schrumpfbehinderung durch die spontane Oberflächen-Vereisung eines Gelatine-Hydrogelwürfels während der Austrocknung in einem H_2SO_4-Vakuum Exsikkator.

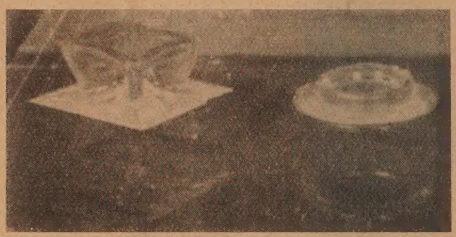


Abb. 5a Würfel Kreisscheibe
auf einer Glasplatte an freier Luft getrocknet 1:1

Abb. 5b Der geschrumpfte Würfel im Querschnitt 1:2,5

Abb. 5c Die geschrumpfte Kreisscheibe im Querschnitt 1:2,5

[3]) J. Stojanoff, Dipl.-Arb. (Dresden 1944).

Abb. 5d 10proz. Gelatine Hydrogel. Obere und untere Fläche mit einem Deckglas bedeckt. Starke Hohlraumbildung. Die Deckgläser haben eine Deckenbildung der Gelatine verhindert. Sie ist nach außen hin abgezogen 1:1,5

Abb. 5 Behind. Schrumpfformen bei Gelatine Hydrogelen (10proz.)

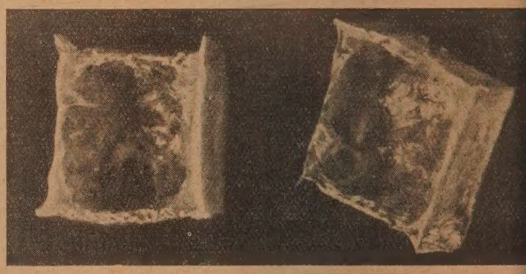


Abb. 6 Behinderte Schrumpfung eines oberflächlich vereisten Gelatine-Hydrogels
Im H_2SO_4-Vakuum Exsikkator 2 Tage lang getrockneter Würfel vereist nach 30 Minuten in der Oberflächenschicht
Die Form wird dadurch stabilisiert und im Innern bildet sich durch Außenschrumpfung ein Hohlraum 1:1 Würfelkante 2 cm
Der zerschnittene Würfel 1:1,5 zeigt, daß die Gelsubstanz vorzugsweise nach den Ecken und Kanten abgezogen wird. Die ursprüngliche Kantenlänge hat sich nur wenig verringert

Es ist naheliegend, statt durch Vereisung eine periphere Verfestigung auch dadurch zu erreichen, daß man die Kapillarräume der Randschichten eines Gels mit einem Niederschlag füllt.

Man könnte z. B. eine Gelatine Hydrogel mit einer genügend konzentrierten Phosphat-Lösung behandeln und es anschließend in eine höher konzentrierte Lösung eines geeigneten Ca-Salzes bringen.

Sobald sich in den Randschichten genügend Ca-Phosphat abgelagert hat, wird das Gel entwässert. Vielleicht bedingt auch hier die periphere Verfestigung eine Außenschrumpfung, die von einer Hohlraumbildung begleitet ist. In diesem Fall könnte der Versuch die Bildung eines Röhrenknochens modellmäßig darstellen.

Wenn bei der Erstarrung von Stahlblökken in Koquillen eine Außenschrumpfung, d. h. eine Konzentrierung des Materials nach der zuerst fest werdenden Peripherie hin stattfindet, dann ist die Frage Liesegangs berechtigt, ob bei der Moissanschen Dia-

manten-Herstellung im Innern so außerordentlich große Drucke zu erwarten sind?

Bei Leim- oder Gelatine-Hydrogel-Körpern, deren Dicke erheblich kleiner ist als ihre Abmessung in den beiden anderen Raumrichtungen, z.B. bei band- bzw. scheibenförmigen Gebilden, treten während der freien oder behinderten Austrocknung ebenfalls charakteristische Schrumpfformen auf, die sich als freie oder behinderte Verwerfungen offenbaren.

Längliche Gelstreifen zeigen unter bestimmten Bedingungen eine schraubenförmige Verwerfung, während runde oder eckige Gelscheiben eine Sattelform annehmen.

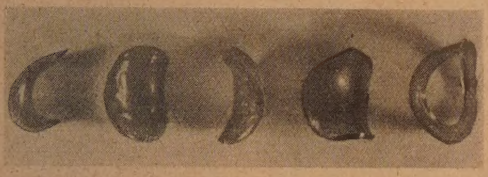


Abb. 7a Kreisscheibe Kreisring
aus 50proz. Leimhydrogel an der Luft frei getrocknet

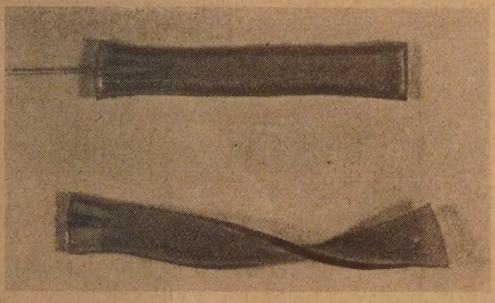


Abb. 7b Getrocknetes 50proz. Leim-Hydrogel nat. Gr.
unten: mit Vaseline einseitig schwach eingefettet
oben: mit Petroläther oberflächlich gereinigt

Abb. 7 Schrumpfformen von scheiben- u. bandförmigen Hydrogelen

Wenn die Kreisscheibe längs ihrer Umrandung bevorzugt austrocknet und schrumpft, wird die Umrandung zu klein für die Kreisfläche, die sich deshalb irgendwie auswölben muß.

Weshalb sich die trocknende Kreisscheibe zu einem Sattel verformt, ist noch nicht klar erkenntlich. Vielleicht weist diese Form als Minimalfläche mit ihren entgegengesetzt gekrümmten Flächen auch ein Minimum an inneren Spannungen auf.

In der Keramik spielt die empirische Beherrschung der Trocken- und der Feuerschwindung des Formlings eine ausschlaggebende Rolle, wobei es darauf ankommt, daß der Former an der richtigen Stelle der zu formenden Masse innere Spannungen beseitigt bzw. ausgleicht oder mit richtigem Fingerspitzengefühl ausreichende Spannungen hineinarbeitet.

3. Die Schrumpfformen vernetzter Gele

Läßt man auf ein Gelatine-Hydrogel bei neutraler bis schwach alkalischer Reaktion Formaldehyd einwirken, dann erfolgt — wahrscheinlich unter Ausbildung von CH_2-Brükken — eine chemische Vernetzung der vorher unvernetzten Protein-Teilchen. (Gerbwirkung).

Diese lyogelartigen Riesenmoleküle liefern beim Austrocknen ganz andere Schrumpfformen als die unvernetzten Hydrogele.

Ein in Würfelform (2 cm Kantenlänge) erstarrtes 10proz. Gelatine-Hydrogel wurde nach Herausnahme aus der Form 5 Tage lang in unverdünntes Formalin gelegt bzw. 11 Tage lang in verdünntes und anschließend in täglich erneuertem Azeton entwässert (1:1). Nach einer mehrtägigen Entwässerung verringerte sich zwar die Kantenlänge auf 1,25 cm, aber die Würfelform veränderte sich jetzt nicht und ihre Flächen blieben eben (vgl. Abb. 8).

Abb. 8 Schrumpfung eines Riesenmoleküls
10proz. Gelatine Hydrogel 11 Tage lang in verdünnter Formalinlösung (1:1) aufbewahrt. Nach 6tägiger Entwässerung in Azeton photographiert. Anschließend an freier Luft getrocknet

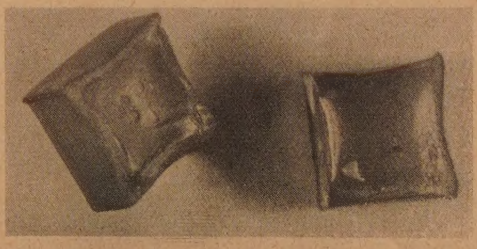


Abb. 9 Schrumpfung eines Riesenmoleküls
Nach 12tägiger Lufttrocknung zerschnitten. Harte Außenschale umschließt weiche azetonhaltige Innenmasse. Die Entwässerung führte unter formkonstanter Schrumpfung zu einem teilweisen Eintausch von Azeton
Die weiche Innenmasse trocknet an der Luft und reißt unter Schrumpfung von der harten Schale ab

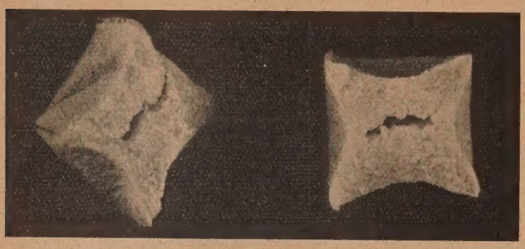


Abb. 10a 10proz. Gelatine Hydrogel 5 Tage lang in unverdünntem Formalin aufbewahrt, 12 Tage lang an der Luft getrocknet und dann durchschnitten 1:1,5

Abb. 10b Perlenbildung 1:1,5

Abb. 10 Schrumpfung eines vernetzten Gelatine Hydrogels und Perlenbildung

Wird der mit Azeton entwässerte Würfel an der Luft getrocknet, dann verringert sich nach 12 tägiger Trocknung seine Kantenlänge kaum, aber die Würfelflächen wölben sich schwach nach innen.

Beim Durchschneiden zeigt es sich, daß eine sehr harte und dichte Außenschicht von etwa 1 mm Dicke eine noch weiche, nach Azeton riechende Innenmasse umschließt, die nun an der Luft schnell austrocknet und unter erheblicher Schrumpfung an einigen Stellen von der harten Außenschale abreißt (vergl. Abb. 9).

Die formkonstante Schrumpfung eines genügend vernetzten Riesenmoleküls erklärt auch die Herstellung von Gesichtsmumien nach dem Verfahren der Amazonas-Indianer. Nach Herauslösung der Kopfknochen wird das Kopf-Fleisch geräuchert (Aldehyde. Guajacol. Kreosot) und an der Luft getrocknet. Das Fleisch schrumpft dabei formkonstant und liefert schließlich eine faustgroße Gesichtsmumie.

Eine ganz andere Erscheinung tritt auf, wenn der Gelatinewürfel nach 6 tägiger Aufbewahrung in unverdünntem Formalin nicht in Azeton, sondern an freier Luft entwässert wird. Nach 12-tägiger Trocknung verringert sich die Kantenlänge des Würfels unter schwacher Einwölbung seiner Flächen von 1,7 cm auf 1,2 bis 1,3 cm. Die Oberfläche ist aber nicht mehr glatt, sondern rauh und umschließt eine harte und spröde Innenmasse, die von einem Riß durchzogen ist.

Unter dem Mikroskop erkennt man besonders an den Randgebieten des Risses zahllose kugelige, opakweiße „Perlen", die in einer durchsichtigen Masse eingebettet sind und deren Durchmesser etwa 0,4 mm beträgt (vgl. Abb. 10).

Abb. 11 zeigt das Aussehen eines mit 10 proz. K_2CrO_4-Lösung durchtränkten Gelatinewürfels, der 2 Tage lang mit unverdünntem Formalin behandelt und anschließend 7 Tage lang an der Luft getrocknet wurde.

Die Runzelung ist schon am ersten Tage der Lufttrocknung deutlich zu erkennen. Nach 12-tägiger Lufttrocknung verringerte sich die Kantenlänge auf 1,6—1,7 cm.

In der hellgelben krümeligen Innenmasse erkennt man wieder 0,2 mm große opakweiße Perlen. Die ausgetrocknete hellere und festere Randschicht hebt sich deutlich von der dunkleren und krümeligen Innenmasse ab.

Vielleicht handelt es bei der Perlenbildung um zahllose, spontan gebildete Schrumpfzentren, bei denen in einem gewissen Abstand vom Zentrum die Hauptvalenzverknüpfung zerreißt und ein mit dem übrigen Molekülgerüst mehr oder weniger lose zusammenhängender Gerüstblock entsteht, der selbständig von außen nach innen zu einem kugelähnlichen Gebilde zusammenschrumpft.

Man könnte sagen: das ursprüngliche Lyogel-Riesenmolekül bildet während der Lufttrocknung eine starre Xerogel-Außenschicht und hinter dieser wird die Innenmasse durch Schrumpfrisse in zahllose mehr oder weniger zusammenhängende Teile zerlegt, von denen jeder selbständig zu einer Perle zusammenschrumpft.

Das ursprüngliche Riesenmolekül wird also beim Trocknen durch die Schrumpfspannungen innerlich zerrissen und vielleicht in kleinere Moleküle zerlegt, deren Vernetzungsgrad kleiner ist als derjenige der Außenschicht.

Schneidet man mit einer scharfen Rasierklinge aus Oppanol B 200 (MG 200000) ein würfelförmiges Stück heraus und legt es

bb. 11a 10proz. Gelatine mit 10proz. K_2CrO_4-Lösung durchtränkt. Tage lang mit unverdünntem Formalin behandelt und anschließend an Luft getrocknet. 7 Tage lang 1:1,5

Abb. 11b Runzelung und Rißbildung in der schrumpfunfähigen verfestigten Oberflächenhaut 1:5

Abb. 11c Nach 12tägiger Lufttrocknung durchschnitten 1:1,5

Abb. 11 Schrumpfung eines vernetzten Gelatine Hydrogels Runzelung und Perlenbildung

in Benzol, dann quillt es begrenzt auf und verformt sich dabei zu einem kugeligen Gebilde.

Nach 1-tägiger Lufttrocknung nimmt es wieder eine würfelähnliche Form an. Die Würfelflächen sind jetzt aber deutlich nach innen gewölbt.

Ein in Benzol 15 Tage lang gequollener und anschließend 5 Tage lang an Luft getrockneter Oppanol-Würfel enthält im Innern noch reichlich Benzol, das nur sehr langsam aus dem Innern herausdiffundieren kann.

Wird aber das lyogelartige Riesenmolekül in warmes Wasser (70—80°) gebracht, dann gibt es das Benzol in kleinen Dampfblasen ab und im Innern bildet sich nach 2-stündiger Erwärmung eine große Dampfblase, die schließlich die gespannte Gelhaut durchbricht. Nach Abkühlung füllt sich der Hohlraum mit Wasser, das sich durch Druck in feinem Strahl herausspritzen und unter Wasser wieder ansaugen läßt usw. Ein 2-tägiger Aufenthalt in Benzol heilt das Loch wieder aus.

Die Schrumpfformen eines geschnittenen und dann aufgequollenen Oppanol-Würfels sind mit denen der gegossenen Lyogel-Würfel nicht zu vergleichen.

Die Übersichtstafel 2 bringt eine schematische Darstellung über die wichtigsten Schrumpfmöglichkeiten unvernetzter bzw. vernetzter lyogelartiger Massen.

Berücksichtigt man, daß die Schrumpfformen der Lyogele weitgehend davon abhängig sind, ob die Schrumpfung durch äußere Einflüsse behindert wird oder nicht, so ist es auch leicht einzusehen, daß die Schrumpfformen eines lyogelartigen Riesenmoleküls unter sonst gleichen Bedingungen in erheblicher Weise von der inneren Schrumpfbehinderung d. h. von der Häufigkeit, Festigkeit und der Verteilung der Vernetzungsstellen in dem Riesenmolekül abhängen.

Setzt man eine lyogelartige Masse voraus, die sich aus unterschiedlich vernetzten, unterschiedlich geformten, unterschiedlich verteilten und verschiedenen großen Raumteilen aufbaut, dann handelt es sich um ein vielfach inhomogenes Riesenmolekül, dessen Zahl möglicher Schrumpfformen beliebig groß ist.

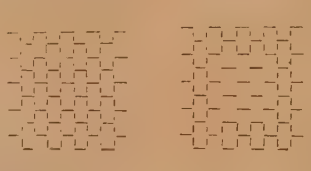
Dasselbe gilt natürlich auch für die bei der Quellung eines vielfach inhomogenen xerogelartigen Riesenmoleküls entstehenden Quellformen.

Von diesen Formungsmöglichkeiten macht wahrscheinlich die lebende Natur in reichlichster Weise Gebrauch, wobei sie zusätzlich in der Lage ist, durch Produktion geeigneter Stoffe an bestimmten Stellen des pflanzlichen oder tierischen Körpers Vernetzungen auf- oder abzubauen.

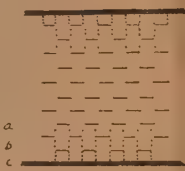
Lyogele als einheitliche Verbände **Lyogele als gemischte Verbände**

Physikalischer Verband | Chemischer Verband Riesen-Molekül Max. Quellung | Riesenmolekül mit physikalisch gebundenem Inhalt | Riesenmolekül i. ein. Hülle physikalisch gebundener Teilchen

Die Teilchen verschieben sich in Richtung der Schrumpf-Zentren nach Maßgabe der Schrumpfgeschwindigkeit und der Bindefestigkeit

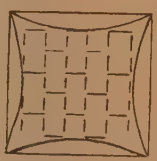


Die Vernetzung verhindert die Verschiebung d. Riesenmolekül-Teile. Molekül-Schrumpfung (Faltung, Aufrollung)

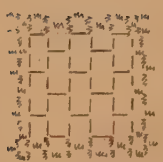


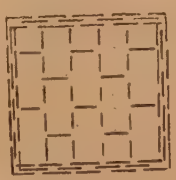
Leim-Fuge mit zusätzl. Adhäsions-Bindung i. d. Grenzschicht. a) Schicht m. verstärkter physik. Bindg. b) Schicht m. zusätzl. mech. Bindg. (Rauhigk. kapillar) c) Film m. chem. Bindg.

Veränderliche Schrumpfformen und unveränderliche Schrumpfformen, je nach Festigkeit und Konzentration der Bindestellen



Regelmäß. bzw. unregelmäßige Schrumpf Form. bei reichl. bzw. spärl. Vernetzg.





Schrumpfung der äußeren Molekülteile beim Trocknen. Bildung einer gespannten Deckschicht, die bei spärlicher Vernetzung Minimalflächen erstrebt, (Ein maximal gequollener Würfel wird beim Trocknen kugelähnlich) und sich zu einer glatten oder gerunzelten Deckschicht verfestigen kann, hinter der sich eine noch weiche Innenmasse verbergen kann

Hohlraumbildung

Rißbildung

Tafel 2

Schrumpfmöglichkeiten vernetzter und unvernetzter lyogelartiger Massen

Auxin löst unter eigenem Verbrauch die zwischenmolekulare Bindung der Zellwand, so daß Dehnung und Einbau neuer Substanz möglich wird. Jedes verbrauchte Auxin-Molekül ermöglicht den Einbau von 300000 Glukoseresten als Zellulose-Bausteine.

B. Die Schrumpfung von Lyopasten

„Pasten" sind bildsame Mischungen eines unlöslichen Pulvers mit einer benetzenden Flüssigkeit, die gegen geringe Scherkräfte Formbeständigkeit besitzen.

Im allgemeinen handelt es sich bei ihnen um ein flüssigkeitshaltiges Gerüst sich berührender Pulverteilchen, die durch physikalische Kräfte (Dipole, gemeinsame freie Ionen, Menisken) zusammengehalten werden.

Den 3 Gelarten (Lyo-, Hygro- und Xerogel) entsprechend kann man auch Lyo-, Hygro- und Xeropasten unterscheiden.

Lyopasten sind flüssigkeitssatte Mischungen von geringer Formbeständigkeit. Beim Austrocknen schrumpfen sie wie Lyogele ohne Ausbildung von Hohlräumen und gehen dabei in ein dickeres Gerüst über.

Sobald in der austrocknenden Lyopaste die Änderung des Pastenvolumens kleiner wird als die zugehörige volummäßige Flüssigkeitsabgabe, müssen sich Hohlräume und Menisken ausbilden: die Lyopaste verwandelt sich in eine Hygropaste oder Feuchtpaste (Lyogel → Hygrogel).

Bleibt der Zusammenhalt der Pulverteilchen in einer ausgetrockneten Lyo- bzw. Hygropaste bestehen, dann kann man von einer Xeropaste sprechen, die spröder ist und sich meist leicht zerpulvern läßt.

In der Regel zerfallen die bindemittelfreien Pasten bei völliger Austrocknung spontan in ein Pulver.

Der äußere Verlauf der kapillaren Schrumpfung von Pasten entspricht weitgehend der Schrumpfung von Gelen. Da jedoch die Raumerfüllung des Gerüstbildners in den Lyopasten meistens viel größer ist als bei den Lyogelen, sind die mit einer Innenschrumpfung verbundenen Änderungen des Pastenvolumens naturgemäß erheblich kleiner als die des Gelvolumens.

Sieht man ferner von den Pasten aus begrenzt oder unbegrenzt quellbaren Pulverteilchen ab, so verläuft die Schrumpfung der Lyopasten irreversibel d. h. eine Xeropaste oder ein Pulver verwandelt sich durch Befeuchtung nicht spontan in die ursprüngliche Lyopaste zurück.

Bei quellbaren Pulverteilchen wird nach Befeuchtung meistens ein pastenartiger Zustand durchlaufen, der mehr oder weniger schnell in den Zustand eines Gels (Leimpulver) oder eines Puddings (Stärkepulver) übergeht.

Die wichtigsten Beispiele für schrumpfende Lyopasten sind die austrocknenden tonigen Sedimente und die keramischen Massen.

1. Die Schrumpfung von Tonböden

In Überschwemmungsgebieten schlammreicher Flüsse (Nil, Mississipi, Rio Grande usw.) trocknet die abgesetzte tonige Hydropaste unter Ausbildung interessanter Schrumpfformen aus:

Meistens werden derartige Tonebenen durch Schrumpfrisse heteropolygonal aufgeteilt (vgl. Abb. 12), wobei nach Given[4]) bis zu 1 cm dicke, oft handgroße Tontäfelchen entstehen können, die merkwürdig geringelt und gelegentlich völlig aufgerollt sind.

Daß die unbelebte Natur auch eine fast lückenlose, isopolygonale Ebenenteilung durchführen kann, wird durch das Auftreten der „Polygonböden" in Spitzbergen (Billen-Bai) bewiesen (vgl. Abb. 13).

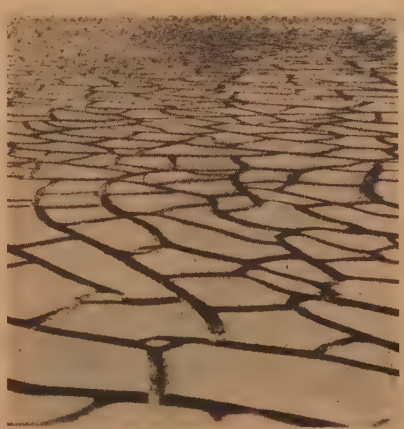


Abb. 12 Durch Schrumpfrisse heteropolygonal aufgeteilte Tonebene ostwärts Toco (Nordchile) n. Mortensen

[4]) G. Given, Diss. (Göttingen 1915).

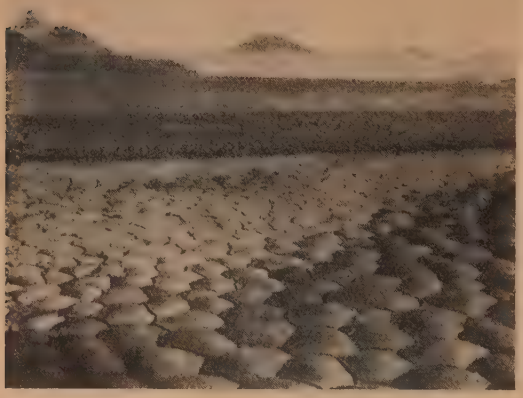


Abb. 13 Durch Schrumpfrisse fast isopolygonal (Fünfecke und Sechsecke) aufgeteilte Ebene an der Billen-Bai (Spitzbergen) n. G. Schulze[5])

Abb. 14 Steinringe am Südufer der Kingsbai (Spitzbergen) nach Miethe[6])
Die ebenfalls in Spitzbergen beobachtete Ausbildung von Steinringen, die letzten Endes vielleicht eine Polygonform annehmen müssen, hängt vermutlich mit den durch Gefrieren und Auftauen bedingten Volumänderungen zusammen, wenn der Boden von innen nach außen gefriert und von außen nach innen auftaut

Given untersuchte die Schrumpfung eines gereinigten und eines mit Kalk gesättigten Tons.

Der lufttrockne Ton hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	47,31%
Al_2O_3	31,22%
Fe_2O_3	1,54%
CaO	0,87%
MgO	0,75%
K_2O	0,20%
Na_2O	0,60%
Glühverlust	16,16%

Zur Kalksättigung wurden 50 g Ton 7 Stunden lang mit 200 ccm Wasser geschüttelt und nach völliger Zerteilung mit 2000 ccm gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung versetzt. Nach dem Absetzen wurde die überstehende Lösung entfernt und der Rückstand wieder mit Kalkwasser geschüttelt. Nach 3 maliger Behandlung hatte der Ton etwa 1,25% des Trockengewichtes an CaO aufgenommen.

Überläßt man beide Sorten des kleisterartigen Tonbreis in einem Becherglas der Trocknung bei Zimmertemperatur, so bewirken die Schrumpfspannungen nach etwa 1 Monat eine völlige Zersplitterung der Böden der beiden Bechergläser, wie man sie in ähnlicher Weise bei der Trocknung eines Leims in Glas- oder Porzellangefäßen gelegentlich beobachten kann.

Diese Wirkung ist bei dem kalkgesättigten Ton größer als bei dem kalkfreien. Wahrscheinlich erhöht der Kalkzusatz die inneren Schrumpfspannungen des Tons.

Bringt man die beiden Hydropasten durch ein Eis-NaCl-Gemisch zum Gefrieren, so erhält man nach dem Auftauen ein krümeliges Sediment, dessen Volumen etwas größer ist als das des lufttrockenen Tons.

Jedes Sediment wurde dann in einen Porzellantiegel gebracht, schwach abgesaugt und bei Zimmertemperatur zum Klumpen getrocknet. Der kalkhaltige Tonklumpen zerbröckelt bei einer Belastung von 200 g, während der kalkfreie durch eine Belastung von 8000 g nicht merkbar beeinflußt wurde. Die Teilchen des ersten Sedimentes behalten beim Austrocknen der Schicht fast unverändert ihre Lage, während die des zweiten sich dichter lagern.

Diese Tatsache, daß ein geflocktes Ton-Sediment zu einem lockeren und ein nichtgeflocktes zu einem festen Verband austrocknet, entspricht der Auflockerung eines schweren Ackerbodens durch Kalkdüngung.

Wenn man aus den Fällungsversuchen im Reagenzglas auf das Verhalten des Kalkes bei der Bodendüngung schließen darf, dann müßten nach Given 46 kg Kalk/ha zur Ausfällung toniger Böden ausreichen.

Man arbeitet aber in der Praxis mit der 50—100-fachen Kalkmenge. Verwendet man jedoch — wie es in USA vorgekommen ist — die 2000-fache Menge, dann wird der Boden so zähe, daß man ihn unmöglich bearbeiten kann. Erst nach 15 Jahren konnte ein derartig „gedüngter" Boden wieder eine Durchschnittsernte bringen.

2. Die Schrumpfung keramischer Massen

Pukall[7]) kennzeichnet die Bedeutung der Trocken- und Feuerschwindung keramischer

[5]) G. Schulze, Z. ges. Erdkde. Berlin **1912**, 264.
[6]) A. Miethe, Z. ges. Erdkde. Berlin **1912**, 24.
[7]) W. Pukall's keramische Abhandlungen (Coburg 1930), 204.

Massen durch den Satz: „Nur die Kenntnis auch der geheimsten Regungen der Masse-schwindung kann bei der keramischen Gestaltung zum vollen Erfolg führen".

Die lineare Schrumpfung beträgt beim Feinsteinzeug 10—12% und beim Porzellan 14—16% wobei der größte Anteil auf die Feuerschwindung entfällt.

Im Gegensatz zur kapillaren Trockenschrumpfung der Lyo- und Hygropaste beruht die Feuerschwindung fast ausschließlich auf einer durch Frittung und Sinterung ausgelösten molekularen bzw. chemischen Schrumpfung der Xeropaste, die dabei in den keramischen „Scherben" übergeht.

Wie schon erwähnt, muß der Former zur Erzielung richtig schrumpfender Pasten an den richtigen Stellen des Formlings entweder vorhandene innere Spannungen und Dichtigkeitsunterschiede beseitigen oder mit ausreichendem Druck diese in die Masse hineinarbeiten.

Da es sich bei der Feuerschwindung nicht um eine kapillare Schrumpfung handelt, so liegt sie außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung.

C. Zur Theorie der Schrumpfung

1. Schrumpfrichtung und Schrumpfwege in Kugelpackungen

Zur modellmäßigen Beschreibung der Schrumpfung kann man eine Kugelpackung z. B. die dichteste hexagonale 12er Packung, betrachten, die sich aus gleichgroßen Kugeln aufbaut, von denen jede in radialer Richtung um den gleichen Betrag Δ schrumpft, ohne daß dabei der Zusammenhang der Kugeln aufgegeben wird.

Abb. 15 veranschaulicht dies zunächst an einer Kugelreihe, auf der diejenige Kugel das Schrumpfzentrum bildet, bei der sich die durch Schrumpfung übertragenen Kräfte nach links und rechts das Gleichgewicht halten.

Stellt sich einer der schrumpfenden Kugeln auf dem Schrumpfweg ein Hindernis entgegen, dessen Überwindung die Bindekraft der Kugeln überschreitet, dann bildet sich ein Riß.

In ähnlicher Weise läßt sich auch die Schrumpfung der dichtest gepackten Kugelebene bzw. der hexagonal dichtesten Kugelpackung beschreiben (vgl. Abb. 16).

Die durch eine Schrumpfung von etwa $\Delta = 10\%$ bedingte Ortsveränderung der Kugelmittelpunkte in Richtung auf das Schrumpfzentrum („Schrumpfweg") wird quantitativ durch die Länge der ausgezogenen Striche dargestellt.

Die gestrichelten Geraden kennzeichnen die Schrumpfrichtung und die beigefügten Zahlen die Belegung dieser Schrumpfrichtung mit Kugeln.

Eine Richtung mit der Ziffer 0 besagt, daß sie geradlinig und ohne Unterbrechung durch die Mittelpunkte sich berührender Kugeln hindurchführt. Die Belegungsdichte

Einzentrige formkonstante Innenschrumpfung einer Kugel. Der Radius verringert sich um die Größe Δ

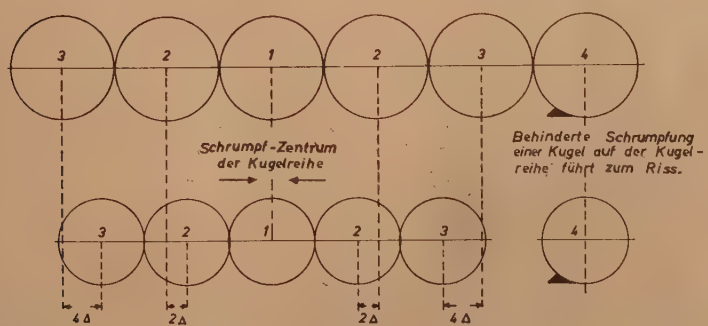


Abb. 15 Innenschrumpfung einer Einzelkugel um die Länge Δ und die dadurch bedingte Ortsveränderung der Kugelmittelpunkte bei einem in Reihe angeordneten und nach innen schrumpfenden Kugelverband

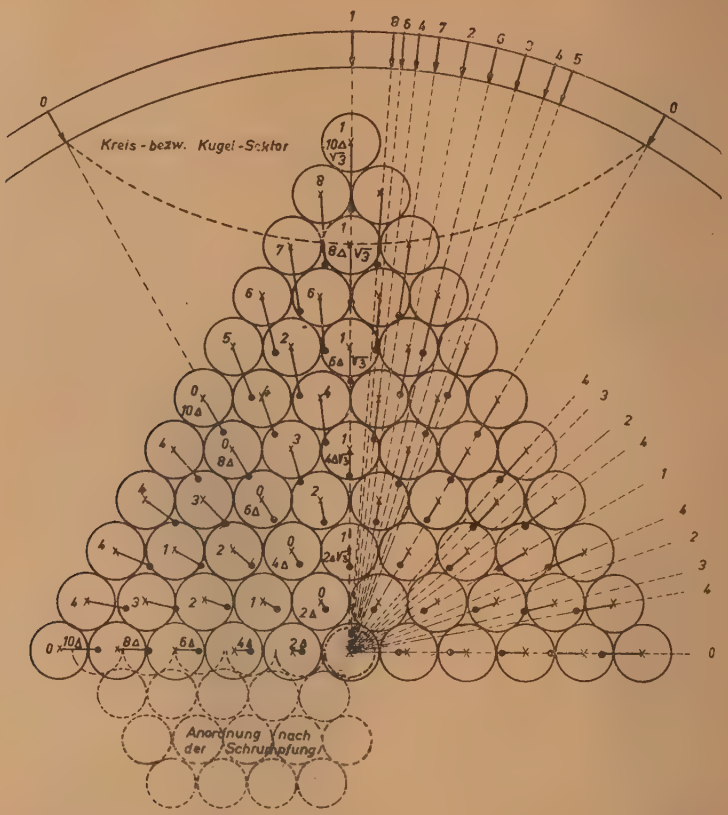


Abb. 16 Die Schrumpfrichtungen und Schrumpfwege bei der Δ Schrumpfung der dichtest gepackten Kugelebene bzw. der hexagonalen 12-Packung, wenn jede Kugel radial um die Länge von etwa 10% schrumpft und die ursprüngliche Kugelberührung und Koordination aufrecht erhalten bleibt. Gestrichelte Gerade: Schrumpfrichtung. Ausgezogene Gerade: Schrumpfweg jeder Kugel in der Schrumpfrichtung

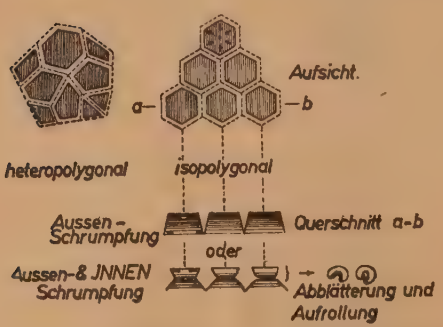


Abb. 17 Durch Schrumpfrisse heteropolygonal und isopolygonal lückenlos aufgeteilte Tonebene (stark schematisiert)

dieser Richtung besitzt also den maximalen Wert.

Die Ziffer 1 besagt, daß diese Richtung abwechselnd von 1 Kugelsorte unterbrochen wird, die einer anderen Schrumpfrichtung angehört.

Wird eine Schrumpfrichtung periodisch von 2 Kugeln fremder Richtung unterbrochen, dann erhält sie die Ziffer 2 usw.

Je größer diese Kennzahl ist, desto geringer ist also die Belegungsdichte dieser Schrumpfrichtung mit Kugeln.

Wie man aus der Skizze leicht entnehmen kann, wächst die Zahl der Schrumpfrichtungen mit der Gesamtzahl der Kugeln und mit ihrer Entfernung vom Schrumpfzentrum.

Da die Wahrscheinlichkeit, daß sich alle Kugeln in ihrer zugehörigen Schrumpfrichtung unbehindert bewegen, mit wachsender Zahl der vorhandenen Schrumpfrichtungen abnimmt, so wird verständlich, daß eine rißfreie und gleichmäßige Schrumpfung umso unwahrscheinlicher wird, je größer die Gesamtmasse ist.

2. Die durch Schrumpfrisse bewirkte hetero- und isopolygonale Ebenenteilung

Es bereitet zeichnerisch nicht die geringste Schwierigkeit, die Papierebene „heteropolygonal", d. h. durch verschieden große und

erschieden geformte Polygone lückenlos ufzuteilen.

Setzt man aber voraus, daß die Ebene sopolygonal", d. h. durch Polygone gleicher Form und Größe lückenlos aufgeteilt erden soll, so ist diese Aufgabe nicht mehr urch jedes beliebige Polygon lösbar, sondern nach Laves[8]) nur mit 3-, 4-, 5- und Ecken, deren Knotenpunkte durch eine bestimmte Koordinationszahl hinsichtlich der ort zusammenlaufenden Kanten ausgezeichnet sind. Alle Knotenpunkte gleicher Koordinationszahl machen bei einer unendlich usgedehnten Ebene einen bestimmten Bruchteil aller vorhandenen Knotenpunkte aus.

Schreibt man ferner vor, daß alle Polygone gleichlange Kanten besitzen sollen, so cheidet das gleichseitige 5-Eck für die lückenlose isopolygonale Ebenenteilung aus nd die Zahl der verwendbaren Polygone erringert sich auf das gleichseitige 3-Eck, as gleichseitige 4-Eck und das gleichseitige -Eck.

Die beiden letzteren können sowohl in regulärer" wie in „irregulärer" Form aufeten — je nachdem ob die Polygonwinkel leich oder ungleich sind. Das gleichseitige reieck kann offenbar nur in regulärer Form orliegen.

Von diesen 3 Polygonsorten besitzen die gulären Formen den kleinsten Wert der spezifischen Kantenlänge", d. h. des Quotienten Kantenlänge/Flächeninhalt, und von en 3 regulären Formen zeichnet sich das guläre Sechseck wiederum durch den leinsten Wert der spezifischen Kantenlänge us.

Unter sonst gleichen Bedingungen wird eshalb auch die Zerreißenergie einer gleichäßig zusammengesetzten und gleichmäßig chrumpfenden Tonebene für die letztere olygonform einen minimalen Wert besitzen.

Auf diese Art und Weise ergibt sich zwar vanglos eine Erklärung für das bevorzugte uftreten regulärer 5- und 6-Ecke in den olygonböden Spitzbergens (vgl. Abb. 13), eshalb sich aber die Schrumpfzentren so gelmäßig in der Oberflächenschicht der ocknenden Tonebene verteilen, daß sich olygone von fast gleicher Größe und Form usbilden, ist eine Frage, auf die sich ohne ähere Kenntnis der lokalen Schrumpfungsedingungen keine befriedigende Antwort eben läßt.

Abb. 17 schematisiert das Aussehen einer urch Schrumpfrisse hetero- bzw. isopolyonal aufgeteilten Tonebene.

[8]) F. Laves, Z. Kristallogr. **78**, 208 (1931).

Eine heteropolygonale Teilung wird bei Tonböden immer zu erwarten sein, wenn sie entweder eine ungleichmäßige Zusammensetzung aufweisen oder unter ungleichmäßigen Bedingungen austrocknen, d. h. wenn sich die Schrumpfzentren in der Oberflächenschicht der Tonböden weder räumlich noch zeitlich auf großer Fläche gleichmäßig ausbilden können.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick über die Schrumpfung im Allgemeinen werden im Besonderen die bei freier und behinderter kapillarer Schrumpfung von Lyogelen und Lyopasten auftretenden Schrumpfformen beschrieben.

Bei den Lyogelen ergeben sich unterschiedliche Schrumpfformen, je nachdem ob es sich um nichtvernetzte oder vernetzte Gele handelt.

In beiden Fällen entsteht in den Orten bevorzugter Austrocknung der Keim für die spätere freie Schrumpfform.

Bei nach außen gerichteter Schrumpfung formt sich das Lyogel von den Ecken und Kanten aus, die sich durch bevorzugte Austrocknung zuerst verfestigen. Der Abzug der Gelbausteine nach den Ecken und Kanten hin kann zu einer Hohlraumbildung im Innern des Gels führen.

Schrumpft das Lyogel nach innen, dann verfestigt sich zunächst der innere Kern und es bilden sich Schrumpfformen, die der ursprünglichen Form ähnlich sind, aber meistens eine gerunzelte Oberfläche zeigen.

Durch Vernetzung der Gelbausteine wird ihr Abzug nach den Schrumpfzentren hin strukturell umso stärker behindert, je größer der Vernetzungsgrad des Riesenmoleküls ist. Die formveränderliche Schrumpfung der nichtvernetzten Lyogele geht mit wachsender Vernetzung in eine formkonstante über.

Wird die Austrocknung der Lyogele künstlich auf bestimmte Volumelemente beschränkt oder der Abzug der Gelbausteine nach den Schrumpfzentren physikalisch oder chemisch lokal behindert, dann können sehr verschiedenartige behinderte Schrumpfformen künstlich erzeugt werden.

In einigen Fällen erwecken die Schrumpfformen den Eindruck, als ob es sich um Gebilde handelt, die ihre Form dem Streben nach einer Minimalfläche mit Nebenbedingungen und nach einem Minimum an inneren Spannungen verdanken.

Sehr wahrscheinlich macht die lebende Natur von den Formungsmöglichkeiten der Lyogele durch Schrumpfung und Quellung

weitgehend Gebrauch, um ihre Gestalten zu entwickeln.

Bei den Lyopasten interessieren die Schrumpfformen austrocknender toniger Sedimente (Tonböden) und keramischer Massen.

Die Gesamt-Schrumpfung der letzteren setzt sich aus der kapillaren Trockenschwindung und der molekularen und chemischen Feuerschwindung zusammen, wobei die Feuerschwindung den größten Teil der Gesamtschrumpfung ausmacht.

Zum Schluß werden einige Modellbetrachtungen an Kugelpackungen durchgeführt, um die Schrumpfrichtung jeder Kugel und ihren in dieser Richtung zurückgelegten Schrumpfweg quantitativ zu bestimmen.

Aus der Theorie der lückenlosen Ebenenteilung ergibt sich zwanglos eine Erklärung für das Auftreten von angenähert regulären 5- und 6-Ecken bei den Polygonböden Spitzbergens.

Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme XXV/2

Schrumpfformen gelierter Deck- und Bindeschichten und die Fugenfestigkeit von Dreiblattverbänden

Von Erich Manegold (Höxter) und Martin Härtel (Dresden-Coswig)

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1949)

A. Gelierte Deck- und Bindeschichten

Für die Gewinnung einer möglichst kompakten Deck- bzw. Bindeschicht von Leimaufstrichen spielt die mit der Verdunstung des Lösungsmittels verbundene kapillare Schrumpfung des Lyogels eine hervorragende Rolle.

Wie schon bei der Schrumpfung körperlicher Lyogele (vergl. S. 66) dargelegt wurde, nimmt das Lyogel beim Austrocknen bestimmte Schrumpfformen an je nachdem, ob es sich um eine „freie" oder um eine „behinderte" Schrumpfung eines nichtvernetzten bzw. eines vernetzten Lyogels handelt.

Bei den Deck- und Bindeschichten kann das Lyogel nur unter behinderter Schrumpfung in ein Xerogel übergehen, solange das Haften auf der Unterlage der Ausbildung freier Schrumpfformen entgegenwirkt.

1. Deckschichten

Die Bilder 1 bis 4 vermitteln einen Überblick über das Aussehen von Perl-Leim-Deckschichten, die durch Aufgießen von jeweils 3 ccm der wässrigen Lösung auf einem Objektträger ($2{,}6 \cdot 7{,}5 = 19{,}48\ cm^2$) erzeugt und nach eingetretener Gelierung bei verschiedenen Temperaturen an freier Luft getrocknet wurden.

Der Perlleim (Scheidemandel: Aschegehalt: 3,15—3,25 %, Feuchtigkeitsgehalt 12,95—12,96 %) wurde vor dem Aufquellen 24 Stunden lang mit trocknem Äther behandelt, um äußerliche Schmutz- und Fettspuren zu entfernen. Nach Vorquellung im dest. Wasser bei 48—50° wurde die vorgequollene Masse bei 28—30° C in Lösung gebracht.

Der Aufguß auf die abgeseiften, abgespülten und im Trockenschrank getrockneten Glasplatten erfolgte aus einer Bürette bei 30—31° C.

Erfolgt die Trocknung bei Zimmertemperatur, so beobachtet man in der längsseitigen Mittellinie der glasklaren Schicht eine hantelartige opake Trübung (vergl. Abb. 1), die bei allen untersuchten Leimkonzentrationen (1%, 5%, 10%, 15%, 20%) auftritt, aber mit wachsender Konzentration schwächer wird und schließlich verschwindet. Bei Gelatine-Lösungen wurde diese Trübung nicht festgestellt. Höhere Trocknungstemperaturen, bei denen die Deckschicht länger flüssig bzw. weich bleibt, lassen die opake Hantel nicht auftreten.

Ob die (merkwürdig regelmäßigen) strichartigen opaken Stellen mit der Austrocknung zusammenhängen oder ob es sich um Spiegelungen beim

Abb. 1 1proz. Perlleim-Lösung a) getrocknet bei Zimmertemperatur nach 8 Stunden b) getrocknet bei 40° C Abb. M. 1:1

Photographieren handelt, steht nicht einwandfrei fest. McBain u. Lee[1]) beobachteten opake Trübungen beim Zerreißen glycerin- oder glycinhaltiger Gelatine-Folien. Häufig erscheinen auch opake Linien und Streifen, die mit der Zugachse einen charakteristischen Winkel bilden.

Die „opake Hantel" ist jedoch zweifellos eine mit der Austrocknung des Lyogels ursächlich zusammenhängende Erscheinung, die entweder auf einer Anreicherung von Verunreinigungen in den zuletzt austrocknenden Volumelementen beruht oder eine Auswirkung von Schrumpfspannungen ist, die das behindert schrumpfende Gel von der Trocknungsfront her auf den weicheren Mittelstreifen ausübt. Vielleicht wird die Entstehung der Hantel durch die Anwesenheit von Staubkörnern begünstigt. Bei den frei schrumpfenden Gel-Würfeln führten diese Schrumpfspannungen zur Ausbildung eines makroskopischen Hohlraums in der Würfelmitte („Ampullen-Bildung"). Hier könnte es sich um zahlreiche Kapillarräume handeln, deren Auftreten demnach für die behinderte Schrumpfung einer Deckschicht charakteristisch wäre.

Auffällig bleibt jedoch dann das Ausbleiben der opaken Hantel bei den unter gleichen Bedingungen untersuchten Gelatine-Deckschichten.

Beim Austrocknen eines 20proz. Leim-Hydrogels bei 40° C erscheinen neben zahlreichen kurzen etwa 1 mm langen Rand-Rissen, die auch bei den weniger konzentrierten Hydrogelen auftreten, 5 bis 13 mm lange Risse, die von allen Seiten der durch einen Längsriß gekennzeichneten Mittellinie zustreben bzw. sie erreichen. Die Deckschicht ist stellenweise gewölbt.

Abb. 2 20proz. Perlleim-Lösung (Scheidemandel) a) getrocknet bei 40° C b) getrocknet bei 50° C Abb. M. 1:1

[1]) McBain u. Lee, Ind. eng. chem. **19**, 1005 (1927).

Bei 50° C bildet sich nach 2 stündiger Trocknung auf der Mittellinie der Schicht eine etwa 5 mm hohe Kuppe, deren Spitze aufbricht und zähflüssigen Leim ausscheidet. Man sieht deutlich, wie hier die Schrumpfrisse von allen Seiten auf dieses Weichleim-Zentrum zustreben, das unter dem Einfluß der Oberflächenspannung einerseits und der Schrumpfspannungen andererseits eine Paraboloid-Form annimmt.

Abb. 3 zeigt das Aussehen verschiedener Leim- und Gelatine-Deckschichten auf Glas nach ihrer Trocknung bei verschiedenen Temperaturen.

Die „Runzelbildung" auf der Oberfläche von chemisch trocknendem Holzöl ist eine Erscheinung, die sich kaum durch Schrumpfspannungen allein erklären läßt.

Sprünge oder Risse treten in einer Deckschicht immer dann auf, wenn die elastischen Eigenschaften der Deckschicht mit denen des Trägers nicht übereinstimmen und die inneren Schrumpfspannungen in der Deckschicht größer werden als die entgegenwirkenden Kohäsionsspannungen.

2. Bindeschichten

Bei der Austrocknung von Leim-Bindeschichten werden sehr unterschiedliche Schrumpfformen beobachtet, deren Aussehen unter anderem davon abhängt, ob die Leimschicht in abgestützten oder nichtabgestützten Fugen zu einer Xerogel-Bindeschicht austrocknet.

In einer nichtabgestützten Fuge können sich die Trägerflächen nach Maßgabe der Dickenschrumpfung der Leimschicht einander nähern, während dies in einer abgestützten Fuge nicht der Fall ist, solange die Festigkeit der Abstützung größer ist als die ihr entgegenwirkende Schrumpfspannung.

Die Abstützung kann dabei entweder durch die Einlage künstlicher Stützen oder durch die Anwesenheit von Staubteilchen oder durch die natürliche Rauhigkeit der Fugenwand oder durch die vorzeitige Verfestigung der Leimschicht erreicht werden.

Von großem Einfluß ist ferner die Lage der Trocknungsfront auf der Fugenoberfläche und die Größe der spezifischen Oberfläche der Fuge d. h. das Verhältnis der an Luft grenzenden Fugenoberfläche in qcm zu dem Fugenvolumen in ccm.

Schließlich hängt die Austrocknung und die Schrumpfform sehr wesentlich davon ab, ob die Fugenwand rauh oder glatt, porös oder kompakt ist.

Abb. 3a 10proz. Gelatine, bei Zimmertemp. getrocknet Abb. M. 1:2,5

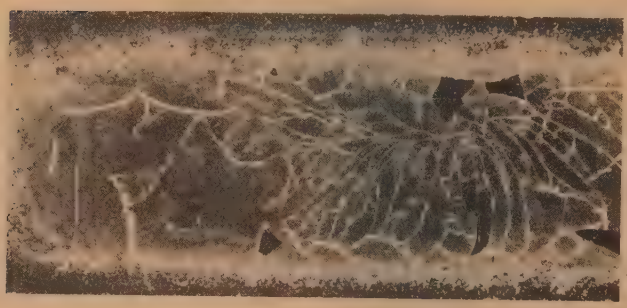


Abb. 3b 10proz. Gelatine mit Leitungswasser vorgequollen. Bei Zimmertemp. getrocknet Abb. M. 1:2,0

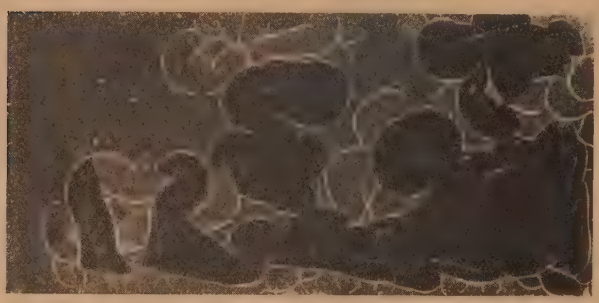


Abb. 3c 10proz. Leim-Lösung bei 65° C getrocknet Abb. M. 1:2,0

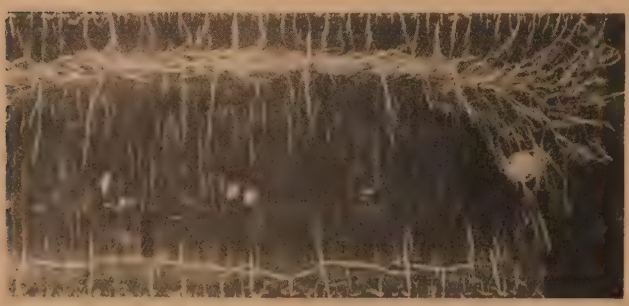


Abb. 3d 10proz. Leim-Lösung bei 75° C getrocknet Abb. M. 1:2,0

Abb. 3 Getrocknete Deckschichten auf Glas

Eine rauhe bzw. poröse Wand behindert die seitliche Verlagerung des schrumpfenden Leimgels stärker als eine glatte bzw. kompakte und eine poröse saugende oder nichtsaugende Wand erhöht die Austrocknungsgeschwindigkeit durch Ausbildung einer inneren Trocknungsfront.

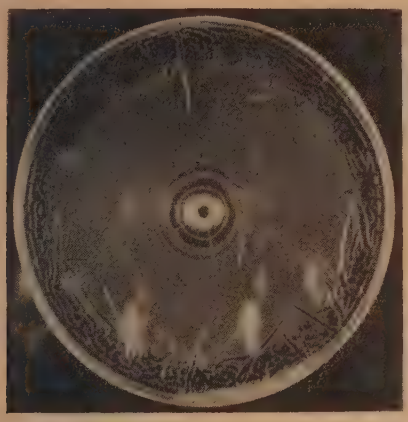
Wenn durch den Zusatz eines gepulverten Feststoffes (Füllers) zum Leim die Fugenfestigkeit des Dreiblatt-Verbandes erhöht wird, dann ist diese Wirkung nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß die eingebetteten Pulverteilchen die Schrumpfbehinderung sehr stark erhöhen und eine Verlagerung des Lyogels beim Austrocknen behindern, d. h. der Zusatz eines Füllers und die Aufrauhung der Fugenwand wirken in die gleiche Richtung.

Die verschiedenen Photoaufnahmen der Abb. 4 zeigen das Aussehen einer Leim-Bindeschicht zwischen 2 dicken kreisförmigen Glasplatten, deren Abstand durch zwei eingelegte Glasstäbe auf einem konstanten Wert gehalten wird, d. h. es handelt sich um eine Austrocknung des Lyogels in einer künstlich abgestützten Fuge.

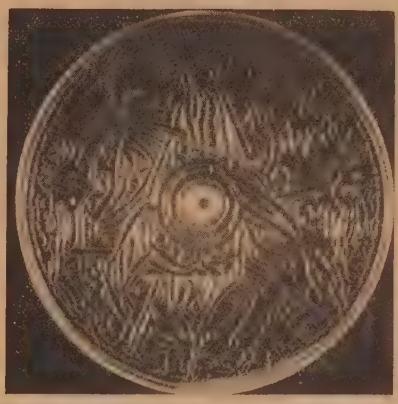
Das zentrale Bohrloch (2 mm Dm) in der oberen Glasplatte diente Zwecken, die hier nicht interessieren. Es wurde während der Austrocknung mit Paraffinöl gefüllt.

Man sieht, daß das Lyogel in den abgestützten Fugen nicht zu einer kompakten, sondern zu einer porösen Bindeschicht austrocknet.

Es findet auch keine Verlagerung oder Abwanderung des Lyogels nach der Trocknungsfront hin statt, sondern es bleibt ortsfest liegen und die Trocknungsfront frißt sich in das Gel hinein. In der Art und Weise, wie dies geschieht, zeigen sich aber deutliche Unterschiede bei dünnen und dickeren Gelschichten.

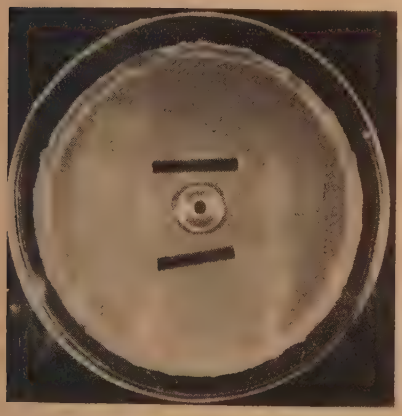


nach 4 Tagen

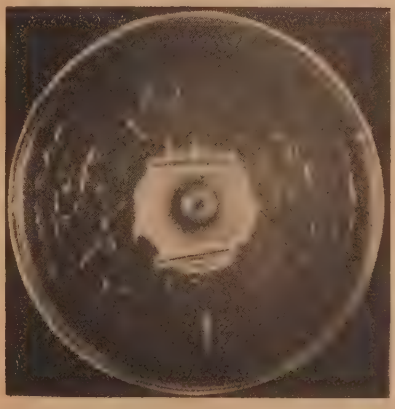


nach 15 Tagen

Abb. 4a Fugenweite 0,5 mm



nach 2 Tagen



nach 13 Tagen

Abb. 4b Fugenweite 3,8 mm

Abb. 4 Behinderte Schrumpfung eines 20proz. Leim-Hydrogels bei Austrocknung in einer abgestützten Fuge von zuwachsender Fugenweite [Kreisrunde Glasscheiben (6 mm dick) mit einem zentralen Bohrloch (∞ 2 mm) in der Deckscheibe, das mit Paraffinöl gefüllt war] Abb. M. 1:1

In den dünnen Gelschichten (0,5 bis 1,0 mm) bilden sich beim Austrocknen zahlreiche Schrumpfrisse, die von der Trocknungsfront aus tief in das Innere des Lyogels eindringen. Die dickeren Gelschichten (3,8 mm) zeigen diese Schrumpfrisse nicht. Offenbar reichen hier die an bestimmten Stellen der Trocknungsfront auftretenden und keilartig nach innen wirkenden Schrumpfspannungen nicht aus, um den Zusammenhalt des Lyogels zu überwinden.

Die Trocknungsfront dringt hier unter Ausbildung einer konzentrischen Trocknungszone in das Fugeninnere vor, wobei die Schrumpfspannungen nur innerhalb dieser schmalen Zone Einstülpungen und Tangential-Risse entstehen lassen.

Nach völliger Austrocknung erhält man zwischen den Glasplatten eine poröse Bindeschicht, die aus einer Vielzahl von Bindebrücken besteht.

Zwischen kompakten Trägern von großer Flächenausdehnung kann die Trocknung so langsam verlaufen, daß selbst nach Monaten und Jahren noch nicht die Endfestigkeit der Fuge erreicht ist. Wenn nicht besondere Maßnahmen (Füller) zur Festlegung der Fugenfüllung getroffen werden, kann die letztere infolge einer nach den Verdunstungsstellen gerichteten Schrumpfung nach der Fugenumrandung hin abgezogen werden, wobei sich gleichzeitig im Innern der Fuge Hohlräume ausbilden müssen.

Eine durch Glasstäbe nicht abgestützte Fuge verhält sich in der Regel ähnlich wie eine abgestützte Fuge von kleiner Fugenweite (vgl. Abb. 5 und 6).

Abb. 5 Behinderte Schrumpfung eines 20proz. Perlleim-Hydrogels bei der Austrocknung in einer nichtabgestützten Fuge (Glasscheiben) Abb. M. 1:15

Abb. 6 Behinderte Schrumpfung eines 10 proz. Gelatine-Hydrogels bei Austrocknung in einer nichtabgestützten Fuge (Kreisrunde Glasscheiben) Abb. M. 1:4,5 Aus dem Fugeninneren wird eingeschlossene Luft durch das Lyogel auf selbst erzeugten Bahnen an die Trocknungsfront gepreßt

Die Fugenweite wird bei Verleimungen zweckmäßig so weit verringert, wie es die natürliche Rauhigkeit der Fugenwand gestattet.

Obschon die vorliegenden Untersuchungen über die Schrumpfformen bei der Austrocknung von Leim-Bindeschichten noch sehr ergänzungsbedürftig sind, lassen sie doch den großen Vorteil erkennen, den der Ersatz des flüssigen Leimauftrags durch eine angefeuchtete oder thermisch erweichte Bindeschicht-Folie im Streben nach kompakten und schnell trocknenden Bindeschichten mit sich bringt — vorausgesetzt, daß diese gefüllten oder ungefüllten Folien eine genügend große Zerreißfestigkeit besitzen und mit den zu verbindenden Trägerflächen einen möglichst lückenlosen und festen Flächenverband liefern.

B. Die Fugenfestigkeit

1. Allgemeines

Unter „Fugenfestigkeit" versteht man nach Rudeloff[2]) die experimentell gemessene technische Zerreißfestigkeit eines Dreiblatt-Verbandes senkrecht zur Fugenwand. Die „Fugen-Scherfestigkeit" ist die Zerreißfestigkeit des Dreiblatt-Verbandes parallel zur Fugenwand.

Da sich am Aufbau eines jeden Dreiblatt-Verbandes mindestens 2 Feststoffe und 1 Grenzfläche von verschiedenen Festigkeitseigenschaften beteiligen, nämlich die Fugenwand, die Bindeschicht und die Grenzfläche zwischen beiden, so ist der Dreiblatt-Verband im einfachsten Fall einer dreigliedrigen Kette zu vergleichen, deren schwächstes Glied die „Fugenfestigkeit" bestimmt, d. h. die Reißfläche kann in der Fugenwand oder in der Bindeschicht oder in der Grenzfläche zwischen beiden (Haftfläche) liegen.

Berücksichtigt man, daß sowohl die Fugenwand wie die Bindeschicht je eine Grenzschicht aufweisen kann, die eine andere Struktur besitzt als die tiefer liegenden Schichten, so erhöht sich die Zahl der am Dreiblattverband beteiligten strukturell unterschiedlichen Schichten auf 5.

Handelt es sich um einen Dreiblatt-Verband aus 2 stofflich verschiedenen Fugenwänden, dann können sogar 8 strukturell unterschiedliche Schichten auftreten. In diesem Fall ist die Fuge einer 8-gliedrigen Kette zu vergleichen (vgl. Abb. 7).

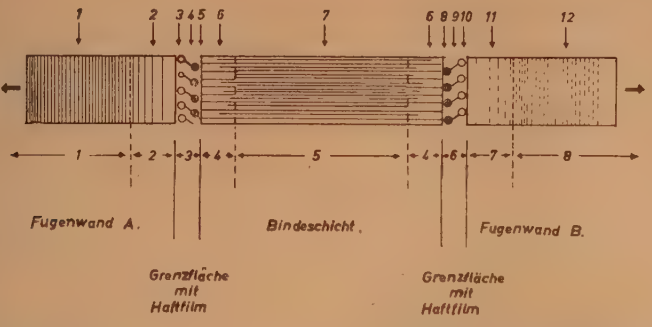
Da schließlich noch der Haftfilm in den beiden Grenzflächen nicht nur zerreißen, sondern auch je nach der Struktur und Orientierung seiner Moleküle von der Fugenwand A bzw. B oder von der Bindeschicht abreißen kann, so erhöht sich die Zahl der möglichen Reißflächen auf 12. Sie sind in Abb. 7 durch kleine senkrechte Pfeile gekennzeichnet.

Es ist nützlich, für die verschiedenen Schichten die Größenordnung der Zerreiß- und Abreißfestigkeit abzuschätzen.

Für flüssiges Wasser beträgt die Zerreißfestigkeit 14750 kg/qcm und für die organischen Flüssigkeiten etwa 5000 kg qcm. Die Abreißfestigkeit des Wassers von Quecksilber liegt nach K. L. Wolf[3]) bei 17000

[2]) M. Rudeloff, Mitt. Materialprüf. Anst. **1918** H. 1 u. 2; **1919** H. 1 u. 2.

[3]) K. L. Wolf, Angew. Chem. **55**, 295 (1942)



1 = Innenstruktur der Fugenwand A
2 = Grenzschichtstruktur der Fugenwand A
3 = Grenzflächenstruktur (Haftfilm) Fugenwand A / Bindeschicht
4 = Grenzschichtstruktur der Bindeschicht
5 = Innenstruktur der Bindeschicht
6 = Grenzflächenstruktur (Haftfilm) Fugenwand B. Bindeschicht
7 = Grenzschichtstruktur der Fugenwand B
8 = Innenstruktur der Fugenwand B

Abb. 7 Schematischer Aufbau eines Dreiblatt-Verbandes aus 6 strukturell unterschiedlichen Schichten und 2 strukturell unterschiedlichen Grenzflächen (Haftfilmen).

g/qcm und die der organischen Flüssigeiten zwischen 12000—18000 kg/qcm.

Heidebroek[4]) beobachtete für Öl auf Metall Abreißfestigkeiten, die größer waren ls die Zerreißfestigkeit des vom Öl benetzen Metalls.

Die Zerreißfestigkeiten der hier interssierenden Feststoffe sind in Tafel 1 zuammengestellt.

Tafel 1

Fugenwand bzw. Bindeschicht	Zerreißfestigkeit kg/qcm
Federstahl	17000
guter Stahl	12500
Messing	5000
Kupfer	3500
Aluminium (Duralumin)	1000—4600
Gußeisen	900—3000
Blei	300
Glas	400—800
Porzellan (hart)	400
Holz	700—1400
Papier	40—180
Flachs	6000—11000
Baumwolle	2800—4400
Naturseide	3500
Frauenhaar	2800
Nylon	5000
Viskose-Kunstseide	1800—6000
Gelatine	800
Galalith (Kunsthorn)	900
Plexiglas	750
Igelit	600
Zelluloid	600
Lanital	600
Äthylzellulose	500
Phenoplast (Resit)	400—800
Polystyrol	400
Benzylzellulose	400
Nitrozellulose	300
Azetylzellulose	300
Aminoplast	300

[4]) E. Heidebroek, Angew. Chem. **54**, 85 941).

Ein Vergleich dieser Zahlen mit der Abreißfestigkeit gut benetzender Flüssigkeiten beweist, daß die letztere etwa 50mal größer ist als die Zerreißfestigkeit der als Bindeschicht in Frage kommenden organischen Stoffe.

Wenn also der Haftfilm der Bindeschicht ebenso fest auf der Fugenwand haftet wie derjenige des flüssigen Bindemittels, dann gehört er mit zu den stärksten Gliedern des als vielgliedrige Kette wirkenden Dreiblatt-Verbandes.

Ein Abreißen des Haftfilms von der Fugenwand oder der Bindeschicht sollte demnach eine seltene Erscheinung sein.

Demgegenüber ist aber zu beachten, daß sich unter gewöhnlichen Bedingungen an dem Aufbau des Haftfilms nicht nur die Moleküle des Lösungsmittels, sondern auch die des Leimbildners und alle übrigen im Leim vorhandenen Moleküle beteiligen. Sie alle konkurrieren mehr oder weniger stark um einen Platz in der Haftfläche und es ist sehr unwahrscheinlich, daß der Haftfilm des Bindemittels und der Bindeschicht homogen aufgebaut ist und in beiden Fällen die gleiche Zusammensetzung zeigt.

Unter diesen Verhältnissen gehört es zu den wichtigsten Aufgaben der Bindemitteltechnik, diejenigen Filmbildner ausfindig zu machen, die dem Bindemittel zugesetzt der Bindeschicht eine möglichst große Abreißfestigkeit verleihen.

Dasselbe gilt natürlich auch für Abreißfestigkeit von Deckschichten.

Als Beispiel sei eine Beobachtung Mc Bains beschrieben: Um Leim- bzw. Gelatine-Folien zu erhalten, kann man die Hydrosole auf eine glatte Metallplatte gießen, die mit einer Spur Vaseline eingefettet ist. Nach

der Gelierung und Austrocknung läßt sich die betreffende Folie leicht von der Unterlage abheben. Setzt man aber den wässrigen Lösungen Phenol, Chloralhydrat, NaF oder NaJ hinzu, dann haften die Trockengele so fest an der gefetteten Platte, daß sie ohne Zerreißen nicht abgelöst werden können.

Einige Oberflächen — z. B. von Glas oder Zellulose — werden von Wasser oder wässrigen Lösungen nur benetzt, wenn sie polar genug sind. Wird die Oberfläche durch Behandlung mit der sehr verdünnten Lösung eines vielwertigen Kations isoelektrisch gemacht, dann perlt das Wasser ab. Eine verdünnte Lösung eines kationaktiven Reagenzes kann deshalb eine Glasoberfläche nicht benetzen, während sie bei noch geringeren oder höheren Konzentrationen benetzt wird.

Metalle werden vorzugsweise von apolaren Flüssigkeiten benetzt.

Eine erhebliche Vergrößerung des Haftvermögens bituminöser Stoffe (Asphalt, Teer usw.) am Gestein bewirkt ein geringer Zusatz (0,5—2%) kationaktiver lyobipolarer Stoffe vom Typ des Sapamins, z. B. Methylschwefelsaures Octadecyltrimethylammonium, Ölsäureester des Oxäthylbenzylmorpholiniumchlorids.

2. Eisblumen-Glas

Die Herstellung von „Eisblumen-Glas" durch trocknende Glutinleim-Deckschichten beweist, daß die Abreißfestigkeit des Haftfilms von der Glasoberfläche größer ist als die Zerreißfestigkeit der Glas-Grenzflächenschicht.

Allerdings gelingt die Eisblumen-Bildung meistens nur, wenn die Glasoberfläche vorher mit einem Sandstrahl-Gebläse aufgerauht wurde, die Glutinleim-Deckschicht genügend fest haftet und genügend große Schrumpfspannungen entwickeln kann.

Die Aufrauhung der Glasoberfläche dient dabei weniger der besseren Verankerung der Deckschicht, als der Erzeugung günstiger Angriffspunkte für die Zerreißkraft, der Zermürbung der Grenzflächenschicht des Glases d. h. der Herabsetzung ihrer Zerreißfestigkeit und der Freilegung einer frischen Glasoberfläche.

Freytag[5]) veranschaulicht den Aufbau des Grenzflächenfilms durch die in Abb. 8 dargestellte Skizze.

Die Eisblumen-Bildung unterbleibt, wenn das aufgerauhte Glas mit leimgerbenden Stoffen behandelt oder der Leim längere

[5]) H. Freytag, Glastechn. Ber. 20, 71 (1942).

Abb. 8 Der Aufbau des Grenzflächenfilms Glutinleim-Glas auf ei frisch aufgerauhten Glasoberfläche nach Freytag

Abb. 9 Eisblumen-Glas im durchfallenden Licht Abb. M. 1:3

Zeit mit Säuren oder Laugen gekocht wir Im allgemeinen verschlechtert auch ein Sal zusatz die Eisblumen-Bildung.

Die Reißflächen weisen Linien verschi dener Krümmung auf, die ausschließlich vo den Begrenzungen der übrig gebliebene rauhen Flächenteile ausgehen. Die Fläche selbst sind deutlich geglättet und gekrümm

Bei Verwendung eines synthetischen H dro-Leims mit 55,6% „Kollidin" erhie Freytag eine Xerogel-Deckschicht (0,85 Kollidin/qcm), die nicht spontan abspring Entfernt man sie mit einem Spatel, reiße die Kollidin-Schüppchen Teile der Gren flächenschicht des Glases heraus und hi terlassen ein zartes Muster.

Eine Deckschicht aus 0,022 g Glutinlei und 0,033 g Kollidin springt rascher ab a

ine reine Glutin-Deckschicht und hinter-ißt ein normales Eisblumen-Muster. Man ann auf diese Weise 60% des Glutin-Leims insparen.

Die Fugenfestigkeit verschiedener Dreiblatt-Verbände

In einer systematischen Untersuchung ber Weichlot-Bindungen hat Crow[6]) ge-eigt, daß bei sehr dünnen Lotschichten ie Fugenfestigkeit 1500 kg/qcm betragen ann. Dieser Wert überschreitet die Zer-eißfestigkeit des Weichlots um ein Mehr-ıches.

McBain und Hopkins[6] bestätigen diese eobachtung an dünnsten wachsfreien Schel-ıck-Schichten zwischen Ni-Flächen, die eine ugenfestigkeit von fast 250 kg/qcm auf-reisen, während Schellack selbst eine weiche nd nachgiebige Masse ist.

Sehr bemerkenswert ist bei Wassergläsern zwischen Walnußholz-Flächen die Abängigkeit der Fugenfestigkeit vom Molverältnis SiO_2/Na_2O.

Das Silikat $Na_2O\ 3SiO_2$ liefert die maxiıale Fugenfestigkeit. Beiderseits dieser Zuammensetzung sinkt die Festigkeit des Verandes rapide ab.

Ein ähnliches, aber nicht so deutliches Maximum beobachten die gleichen Autoen auch bei Silikaten zwischen Glasflächen.

Die SiO_2reichsten Wassergläser trocknen ur sehr schwierig.

Man kann sie als Klebmittel verwenden, ie ihre Klebrigkeit weder in der Kälte noch ı der Wärme auch bei längerem Lagern erlieren. Durch Füllung mit Tonmehl lassen ch chlorfeste, nicht härtende Kitte herstelen, deren Härtungsgeschwindigkeit sich mit achsendem Ersatz des Tonmehls durch alksteinpulver erheblich steigern läßt. („Siron-Kitt" IG-Farben-AG).

Die Zerreißfestigkeit lufttrockner Glutinim-Folien liegt bei etwa 800 kg/qcm. Ihre Fugenfestigkeit zwischen Holzflächen beträgt etwa 250 kg/qcm, weil die Holzgrenzschicht wahrscheinlich diese hohe Beanspruchung nicht aushalten kann.

Erhitzt man eine 25% Leimlösung 28 Tage lang bei 55—57,5°C, so zeigen die daraus gewonnenen Leimfolien nur einen geringen Festigkeitsrückgang. Nach 45 Tagen wird jedoch der Abfall deutlich.

Eine 2-tägige Erhitzung bei 80°C vermindert die Festigkeit um 9%

Eine 3-tägige Erhitzung bei 80°C vermindert die Festigkeit um 25%

Eine 2-tägige Erhitzung bei 90°C vermindert die Festigkeit um 66%

Eine Erhitzung in saurer oder alkalischer Lösung vermindert (unter sonst gleichen Bedingungen) die Zerreißfestigkeit der Folien wesentlich schneller. (Beschleunigter hydrolytischer Abbau des Proteins).

Dünne Gelatine-Folien (0,10—0,13 mm dick), die tagelang in einem Exsikkator über Schwefelsäure-Wasser-Mischungen konditioniert wurden, zeigen nach McBain u. Lee eine Zerreißfestigkeit, die mit wachsender Feuchtigkeit von 1170 kg/qcm (bei 0% Feuchtigkeit) auf etwa 60 kg/qcm (bei 100% Feuchtigkeit) abnimmt, wenn man die Messung 3—4 Minuten nach der Entnahme aus dem Exsikkator mit dem Schopperschen Zerreißapparat durchführt.

Beim Zusammenkleben eines Stahl- und Messingblockes mit einem Paraffin vom Schmelzpunkt 49°C ergab sich nach Messungen von Bikerman[7]) eine Fugenfestigkeit von 24,6 kg/qcm bei einer Schichtdicke von 57 μy. Erhöhte sich die Schichtdicke auf den zehnfachen Wert (540 μy), dann sank die Fugenfestigkeit auf 14,8 kg/qcm.

Bikerman ist der Ansicht, daß dieser Abfall auf Fehlstellen zurückzuführen ist, deren Vorhandensein umso wahrscheinlicher ist, je größer die Fugenweite wird.

McBain u. Lee untersuchten die Fugenfestigkeit hochpolierter Metallplatten (Nikkel oder Stahl), zwischen denen sich eine dünne Schicht eines hochgereinigten sekundären Karbinols (l-Äthyl-R-Karbinol R = n-dezyl bis n-pentadezyl) befand.

In allen Fällen war die Zerreißfestigkeit umso größer je dünner die Schicht zwischen den Platten gewählt wurde. Die Haftfestigkeit dieser als „Bindemittel" verwandten chemisch einheitlichen Stoffe läuft ihren statischen Reibungszahlen als Schmiermittel pa-

[6]) J. W. McBain u. D. G. Hopkins, J. hys. chem. **29,** 188 (1925); J. phys. chem. **)**, 114 (1926); Crow J. soc. chem. ind. **43,** 65 1924); J. W. McBain u. W. B. Lee, Ind. eng. hem. **19,** 1005 (1927); J. phys. Chem. **31,** 1674 927); **32,** 1178 (1928); Proc. rog. soc. (A) **113,** 06 (1927); E. Sauer u. E. Willach, Kolloid.-. **84,** 205 (1938); **75,** 95 (1936); E. Sauer u. . Hagenmüller, Kolloid.-Z. **83,** 210 (1938); hem. Ztg. **60,** 233 (1936); Th. Ackermann, olloid-Z. **69,** 87 (1934); H. R. Kruyt, Collegium **)33,** 741; E. Goebel, Kolloid-Z. **62,** 54 (1933); . Gerngroß u. E. Goebel, „Chemie u. Techologie d. Leim- und Gelatine-Fabrikation" (Dresen 1933).

[7]) J. J. Bikerman, J. soc. chem. ind. **60,** 23 (1941).

rallel. Beide Eigenschaften durchlaufen bei einem Karbinol mit 15 C-Atomen ein Maximum. Hinsichtlich der Absolutwerte der Zerreißfestigkeit ist ein gutes Schmiermittel natürlich stets ein schlechtes „Bindemittel".

Auf Grund von Untersuchungen über das Kleben arteigener und artfremder Folien empfiehlt Küstner[8]) zum Aufkleben von Zellulosehydrat-Folien auf Metalle Lösungen, die sowohl ein Zellulosederivat wie Gelatine enthalten z. B.

6 Teile Kollodiumwolle, 7 Teile Gelatine, 87 Teile Eisessig oder
5 Teile Azetylzellulose, 20 Teile Gelatine 75 Teile Ameisensäure oder
5 Teile Benzylzellulose, 10 Teile Gelatine, 85 Teile Phenol

Allen Lösungen wird zur Erhöhung der Biegsamkeit 2 Teile Kampher zugesetzt.

Zum Kleben von Blech auf Holz wird folgende Mischung angegeben:

100 Teile Gelatine und
100 Teile Knochenleim in 200 Teile Essigsäure 20%
Weiterer Zusatz von 2 Teilen Alaun und 25 Teilen denat. Spiritus.

Die Mischung wird 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, ohne daß dabei der Alkohol verdunsten darf.

Je nach der Konzentration des Zelluloid-Klebstoffs variiert nach Zwetkow[9]) die Größe des äußeren Druckes, bei welchem eine maximale Fugenfestigkeit erzielt wird. Bei einem 20proz. Klebstoff beträgt der optimale Druck 4—5 Atm. und bei einem 15 proz. Klebstoff 1—2 Atm. Die Klebkraft des Zelluloid-Klebstoffs ist auf der Sohle bedeutend niedriger als auf dem Oberleder.

Zum Bekleben von Pergament oder Papieren, die mit Paraffin, Asphalt, Wachs usw. imprägniert oder überzogen sind, eignet sich nach Kukula[10]) eine mit Säure versetzte Leimlösung, die flüchtige organische Verdünnungsmittel enthält. Als Säure wird HCl und als Verdünnungsmittel Trichloräthylen und gegebenenfalls Terpentin empfohlen.

Die wissenschaftliche Aufklärung des Abbindevorganges und des Aufbaus der (Bindeschicht) befindet sich trotz der grundlegenden Arbeiten McBains u. Mitarbeiter noch in den Anfängen, weil hier ein sehr komplexes kolloidchemisches und kolloidphysikalisches Problem vorliegt, das sich auch meßtechnisch sehr schwierig bearbeiten läßt.

Zusammenfassung

Aus der Beschreibung einiger Schrumpfformen von gelierten Deck- und Bindeschichten in abgestützten und nicht abgestützten Fugen ergeben sich die Vorteile, die mit dem Ersatz des flüssigen Leimauftrags durch angefeuchtete oder thermisch erweichte Bindeschicht-Folien verbunden sind, sofern diese gefüllten oder nichtgefüllten Folien im trocknen Zustand eine genügend große Zerreißfestigkeit besitzen und mit den Fugenwänden einen lückenlosen und fest haftenden Flächenverband liefern.

Im allgemeinsten Fall können bei einem Dreiblatt-Verband 8 strukturell unterschiedliche Schichten auftreten mit 8 verschiedenen Zerreißfestigkeiten und 4 verschiedenen Abreiß- oder Haftfestigkeiten.

Soweit man auf Grund theoretischer Überlegungen und experimenteller Messungen für diese Festigkeiten Zahlenwerte angeben kann, werden sie mitgeteilt.

[8]) P. Küstner, Gelatine, Leim, Klebstoffe **2**, 269 (1934).

[9]) W. N. Zwetkow, Kolloid-Z. **86**, 397 (1939).

[10]) Kukula DRP. 1942.

Das Quellungsverhalten von Bentoniten in Abhängigkeit von der Kationensorption

Von E. Gruner (Clausthal) und R. E. Vogel (Leutkirch)

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Januar 1950)

1. Einführung und Zielsetzung

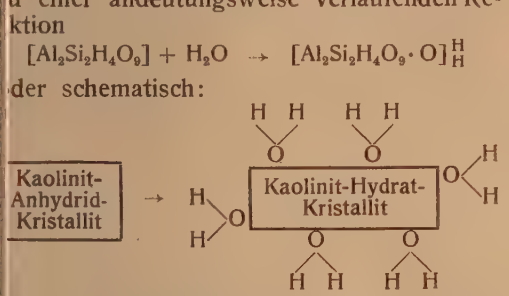
Nach U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm[1]) unterscheidet man bei den Tonmineralen zwei Arten von Quellung, die zwischenkristalline und die interkristalline Quellung. Die erstere wird hervorgerufen durch einen Wassermolekelschwarm, den die Dipolmolekeln des Wassers um jedes einzelne Tonteilchen bilden in dem Bestreben, es zu hydratisieren. Es handelt sich hier

[1]) U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Z. Krist. A **86**, 340 (1933); Z. angew. Chem. **47**, 539 (1934); K. Endell, U. Hofmann, D. Wilm, Ber. Deutsche Keram. Ges. **14**, 407 (1933).

m eine Oberflächen-Chemosorption. Beim Kaolinit, der von vielen Forschern als das Anhydrid einer Aluminium-Kieselsäure angesehen wird[2]), führt sie nach E. Gruner[3]) zu einer andeutungsweise verlaufenden Reaktion

$$[Al_2Si_2H_4O_9] + H_2O \rightarrow [Al_2Si_2H_4O_9 \cdot O]\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

der schematisch:



Der Wassermolekelschwarm trennt also die einzelnen Kristallite voneinander, wirkt dabei als Gleitmittel und begünstigt die in der Richtung der Basisebene vorhandene Beweglichkeit der blättchenförmigen Teilchen, d. h. die hydrodynamischen Eigenschaften[4]).

Man muß annehmen, daß diese Verhältnisse nicht nur für die Kaoline, sondern auch für die Bentonite gelten, deren Eigenschaften ja so ähnlich sind, daß ihre Existenz als eigene Gesteinsart erst seit wenigen Jahrzehnten sichergestellt ist[5]). Hier kommt aber noch, und zwar in ungleich stärkerem Maße als beim Kaolinit, die innerkristalline Quellung dazu, die von U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (l. c.) in mehreren Veröffentlichungen eingehend beschrieben worden ist, und die auf der Vergrößerung der Schichtebenenabstände des Montmorillonitgitters durch die sich zwischen diese Schichtebenen lagernden H_2O-Molekeln beruht. Die Quellungserscheinungen haben also ihre Ursache in der Bildung eines Wassermolekelschwarmes sowohl um die einzelnen Kristallit-Teilchen, als auch um die einzelnen Schichtpakete eines jeden Kristalliten.

Hydratationsschwärme sind auch die beherrschende Ursache der hydrodynamischen Eigenschaften von Zeolithen und Permutiten[6]), indem der Wassergehalt dieser Stoffe gesetzmäßig abhängig ist von der Hydratationsfähigkeit der eingetauschten Kationen, weil diese ihr Hydratationswasser mit in diese Alkali-Aluminium-Silikate hineinnehmen. Auch bei der Änderung der adsorptiven Kationenbelegung der Tonminerale handelt es sich um Basenaustauschvorgänge. St. B. Hendricks, R. A. Nelson und L. T. Alexander[7]) betrachten den Montmorillonit geradezu als Mg- bzw. Erdalkalisalz, das die Fähigkeit besitzt, sein Kation gegen andere auszutauschen und nehmen an, daß in diesen Erdalkalisalzen das Kation hydratisiert ist, etwa nach $[R^{II}(H_2O)_6]\cdot\cdot$, und daß über dieser „ersten" Hydratationssphäre noch weitere Lagen gesetzmäßig zueinander orientierter H_2O-Molekeln sich befinden[8]). Auch W. v. Engelhardt[9]) kommt zu der Annahme, daß die Kationen im Bentonit chemisch gebunden und als feste Bestandteile des Minerals aufzufassen sind, so daß dem Montmorillonit die Formel $n(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot mH_2O$ zukommt, wobei n meist sehr nahe bei 1 zu liegen scheint.

Bei dieser Sachlage bedeutet die Adsorption von Kationen an die Tonminerale ein Eingreifen in ihren Wasserhaushalt und kann deshalb nicht ohne Einfluß auf die Eigenschaften des Systems Tonmineral-Wasser bleiben. Nicht nur die Quellfähigkeit ist bei den Bentoniten größer als bei den Kaolinen, sondern auch die Kationenbelegung. Es werden sich also diese Einflüsse bei den Bentoniten deutlicher zeigen als bei den Kaolin-Tonen. Aus Vorversuchen hat sich ergeben, daß diese Eigenschaftsänderungen im Zustandsgebiet des breiigen Schlickers besonders deutlich zum Ausdruck kommen, weil hier Änderungen im Wasserhaushalt des Minerals sofort auch Änderungen der Konsistenz des Systemes zur Folge haben.

[2]) W. J. Wernadsky, Geochemie in ausgewählten Kapiteln. (Leipzig 1930), S. 108 ff.; W. Pukall, Ber. **43**, 2078 (1910); F. Cornu, Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. **24**, 417 (1906); E. Gruner, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 337 (1931); vgl. auch C. E. Marshall, C. A. Krinbill, J. Phys. Chem. **46**, 1077 (1942).

[3]) E. Gruner, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 1 (1933).

[4]) E. Gruner, Ber. Deutsche Keram. Ges., z. Zt. in Druck.

[5]) Die erste Erwähnung der Bentonite als ein wegen seiner besonderen Eigenschaften technisch wichtiges Gestein bringt unseres Wissens ein im Jahre 1922 erschienener anonymer Aufsatz in Chem. Trade Journ. **70**, 228 (1922); Die nahe Verwandtschaft zum Kaolinit geht aus einem neuerdings erschienenen Aufsatz von S. Caillère u. St. Hénin (C. r. **224**, 53, 1947) hervor, wonach Montmorillonit bis zu 20% durch Behandeln mit Salzlösungen röntgenographisch nachweisbar in Kaolinit umwandelbar sein soll.

[6]) E. Gruner, Kolloid-Z. **111**, 31 (1948).

[7]) St. B. Hendricks, R. A. Nelson, L. T. Alexander, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1457 (1940).

[8]) St. B. Hendricks, M. E. Jefferson, Am. Min. **23**, 863 (1938). Den Nachweis von Hexahydrato-Kationen führten neuerdings E. G. Rios u. J. L. M. Vivaldi (Ann. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. **45 B**, 291 (1949), auf Grund von Entwässerungsversuchen.

[9]) W. v. Engelhardt, Fortschr. Min. **21**, 276 (1937).

Die vorliegenden Untersuchungen erstrekken sich deshalb lediglich auf die Änderung der Konsistenz von Bentonitschlickern unter dem Einfluß der Kationenbelegung. Wir befinden uns bei diesen Versuchen gerade auf der Grenze, bei der ein „viskoser" Schlicker „plastisch" wird und umgekehrt. Diesem Mangel an Definiertheit des jeweiligen Zustandes mußte sich auch die verwendete Untersuchungsmethode anpassen. Der Gebrauch der Ausdrücke „Viskosität" und „Plastizität" in diesem Zusammenhange ist dann entsprechend dieser Undefiniertheit zu bewerten.

2. Verwendete Bentonite

Zur Verwendung gelangten 6 verschiedene Bentonite:

I. Deutscher Aktivbentonit
II. Tixoton
III. Freysing-Bentonit
IV. Wyoming-Bentonit
V. Ponza-Bentonit
VI. Sizilianischer Bentonit.

Ihre Zusammensetzung geht aus Tab. 1 hervor. Die gemahlenen und durch ein 750-Maschensieb gesiebten Bentonite wurden vor der Analyse über gekörntem Chlorkalzium im Exsikkator aufbewahrt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Bentonite

	SiO_2	Al_2O_3+ Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	CO_2	Alkali	Summe	
I.	48,86	24,02	3,18	2,79	17,63	3,91	0,20	100,29	%
	4,3	1	0,3	0,3	5	0,5			Mole
II.	48,50	25,07	2,09	3,08	19,01	2,12	0,31	100,18	%
	4,1	1	0,2	0,4	5	0,25			Mole
III.	61,16	19,98	1,62	2,28	14,23	0,13		99,40	%
	7,0	1	0,2	0,3	5	0,02			Mole
IV.	58,69	25,76	1,07	0,21	13,44	0,13		99,30	%
	5,0	1	0,1	0,03	4	0,03			Mole
V.	67,22	16,14	2,45	0,27	12,62	1,78		100,80	%
	8,3	1	0,4	0,05	5	0,3			Mole
VI.	65,81	17,37	2,97	1,60	10,83	1,70		100,28	%
	8,3	1	0,5	0,3	5	0,15			Mole

3. Meßmethoden

20 gr des Bentonitpulvers werden in ein etwa 200 ccm fassendes, starkwandiges zylindrisches Glasgefäß von etwa 5 ccm lichter Weite gebracht und unter kräftigem Rühren und Kneten mit einem starken Glasstab oder Spatel mit der betreffenden Anmachflüssigkeit zu einem klumpenfreien Schlikker verrieben, was mit einiger Übung in etwa 5—6 Minuten gelingt. Dabei zeigte es sich, daß die Flüssigkeitsmengen, die nötig sind, um bei Zimmertemperatur eine innerhalb des hier angestrebten Viskositäts- bzw. Plastizitätsbereiches liegende Quellung hervorzurufen, bei den einzelnen Bentoniten sehr verschieden sind. Mit destilliertem Wasser ergaben sich die in Tabelle 2 vermerkten Werte. Diese Flüssigkeitsmengen gelten als je weilige Standardmengen und wurden auch bei de Versuchen mit Hydroxydlösungen verwendet.

Tabelle 2

Wassermengen zur Erzeugung eines breiig-plastischen Schlickers mit je 20 gr Bentonit

Bentonit	benötigte Menge dest. H_2O	Konsistenz zahl
I.	120 ccm	4
II.	80 „	3,5
III.	30 „	5
IV.	120 „	1,3
V.	30 „	2
VI.	80 „	2,5

Zur Messung der Konsistenz wäre vielleicht di Verwendung eines geeigneten Rotationsviskosime ters angebracht gewesen. Da ein solches nicht zu Verfügung stand, der ursprüngliche Zweck de Untersuchung auch nicht in der Gewinnung vo Absolut-, sondern von Vergleichswerten lag, be gnügten wir uns bewußt mit einer sehr einfache Meßmethode, deren Prinzip mehr dem eines Pla stometers als dem eines Viskosimeters entsprac (Abb. 1). Es hat sich gezeigt, daß die Meßgenauig keit und Reproduzierbarkeit völlig ausreichend war Die Ungenauigkeit bei wiederholten Versuchen be trug nicht mehr als 5%.

Die Messung der Schlickerkonsistenz geschah mittels eines 22 gr schweren, unten abgerundeten Zylinders von 1,8 cm Durchmesser. An dem Zylin der war ein Zeiger angebracht, der die senkrechte Bewegung des Zylinders an einer Skala zu messen gestattete. Der Zylinder, der durch ein Gestell mi Führungsringen senkrecht gehalten wurde, wurde auf den Schlicker aufgesetzt. Die Einsinktiefe innerhalb einer Minute gibt ein Vergleichsmaß der Viskosität. Der Bentonitschlicker ist um so „viskoser" oder „plastischer", je weniger tief de

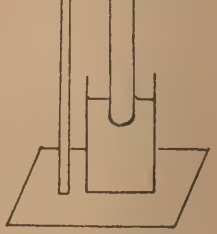


Abb. 1 Plastometer

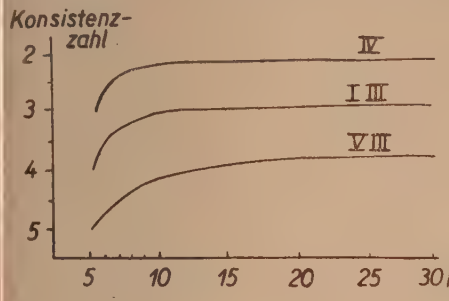


Abb. 2 Abhängigkeit des Quellungsverlaufes von der Zeit

Zylinder einsinkt. Die Konsistenzzahlen sind in cm Einsinktiefe angegeben. Je kleiner diese ist, desto viskoser ist der Schlicker. Bis zur Konsistenzzahl 8 ist diese Meßmethode gut brauchbar. Darüber hinaus wird der Schlicker so dünnflüssig, daß das Meßröhrchen sofort bis zum Grunde des Gefäßes einsinkt. Der Schlicker ist eine Suspension geworden.

Die Temperatur des Anmachwassers spielt dabei nur eine sehr untergeordnete Rolle. So blieb z. B. die Konsistenzzahl des Bentonites IV zwischen 18 und 25° unverändert 2,2 und sank bei 30° auf 2,0 bzw. bei 35° auf 1,7. Die weitgehende Unabhängigkeit der Quellungserscheinungen von der Temperatur ist auch von H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau[10]) beobachtet worden.

Die Abhängigkeit der Quellung von der Zeit wird durch Abb. 2 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Quellung bereits nach 15 Minuten nach dem fertigen Anrühren, das ebenfalls 5—6 Minuten in Anspruch nimmt, einen genügend hohen Wert angenommen hat. Die Messung geschieht stets 30 Minuten nach fertigem Anrühren. Die Einwirkung der Thixotropie wird dadurch vermieden, daß die Schlicker kurz vor dem Aufsetzen des Meßzylinders noch einmal kräftig durchgerührt wird.

Die Adsorption der Kationen an die Bentonite geschieht aus den entsprechenden Hydroxydlösungen, mit denen die Bentonite angemacht werden. Versuche mit vergleichbaren Chlorid- und Sulfatlösungen führen, wie an anderer Stelle beschrieben werden wird, zu völlig anderen Ergebnissen. Die Verwendung von Hydroxydlösungen steht auch im Einklang mit der technischen Herstellung aktivierter Bentonite, bei der Na_2CO_3-Lösungen benutzt werden. Die Hydroxydlösungen kommen im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 0,2 molaren Lösungen zur Verwendung, in einzelnen Fällen auch in darüber oder darunter liegenden Konzentrationen. Wir haben molare und nicht normale Lösungen verwendet, weil es uns darauf ankam, ungeachtet der verschiedenen Kationenwertigkeiten stets die gleiche Anzahl an Kationen einwirken zu lassen. Die Anwendung der Hydroxyde findet jedoch bereits innerhalb dieses Konzentrationsgebietes eine gewisse Grenze in der Tatsache, daß die Löslichkeit der Erdalkalihydroxyde zum Teil sehr begrenzt ist. So haben z. B. die gesättigten Lösungen der Erdalkalihydroxyde bei Zimmertemperatur die ungefähren Konzentrationen:

$Mg(OH)_2$ 0,001 molar $Sr(OH)_2$ 0,1 molar
$Ca(OH)_2$ 0,02 molar $Ba(OH)_2$ 0,23 molar

[10]) H. Freundlich, O. Schmidt, G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932).

Die Behandlung eines Bentonites beliebiger Kationenbelegung mit einer Hydroxydlösung wird sofort einen Basenaustausch veranlassen, der, an sich ein Gleichgewichtsvorgang, bei dem großen Überschuß an angebotenem eintauschbaren Kation, sehr weitgehend auf der rechten Seite liegt:

Na-Bentonit + Ca-Hydroxyd $\rightleftarrows$ Ca-Bentonit + Na-Hydroxyd.

Wir werden also jeweils unter der Einwirkung von Hydroxydlösungen den der Lösung entsprechenden Bentonit bzw. das entsprechende „Bentonit-Salz" vor uns haben, gleichgültig, welche Kationenbelegung im Ausgangsbentonit ursprünglich vorhanden war, und sprechen deshalb bei Anwendung von $Mg(OH)_2$ von Mg-Bentonit, bei Anwendung von $Ba(OH)_2$ von Ba-Bentonit usw.

4. Versuchsergebnisse

Bereits bei oberflächlicher Betrachtung der den Konsistenzverlauf des Schlickers in Abhängigkeit von der Konzentration an Hydroxyd im Anmachwasser darstellenden Kurven (Abb. 3 bis 7) fällt auf, daß die

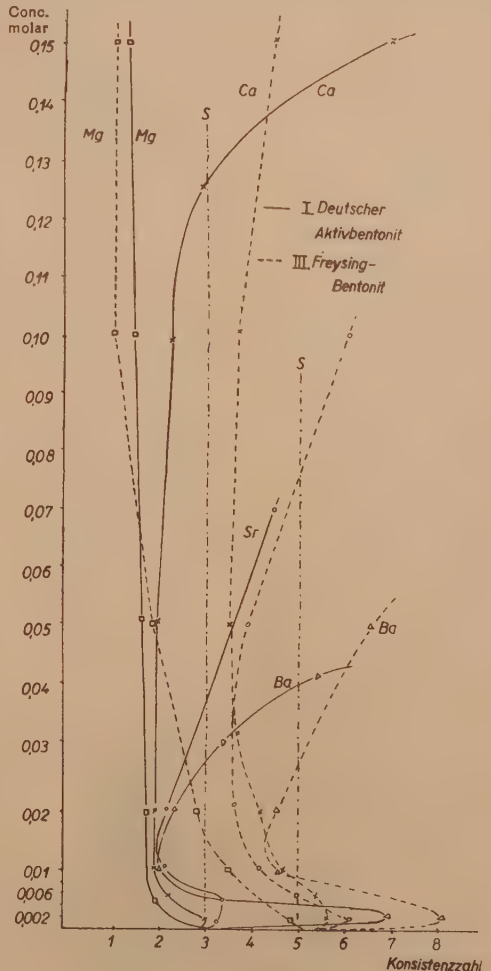


Abb. 3

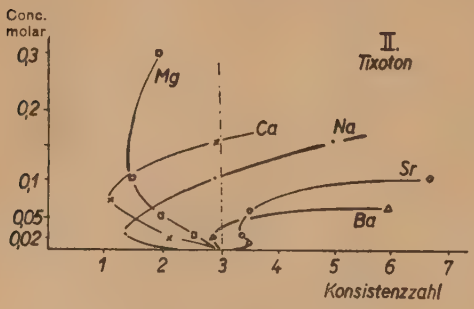


Abb. 4

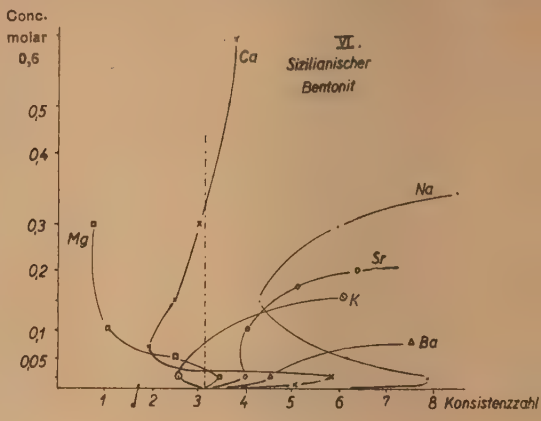


Abb. 7

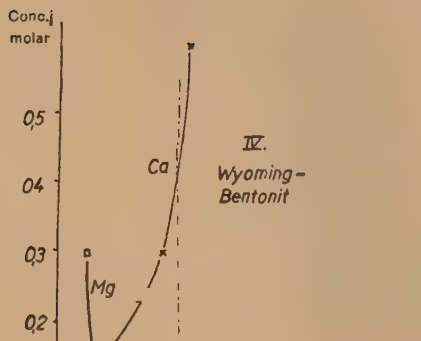


Abb. 5

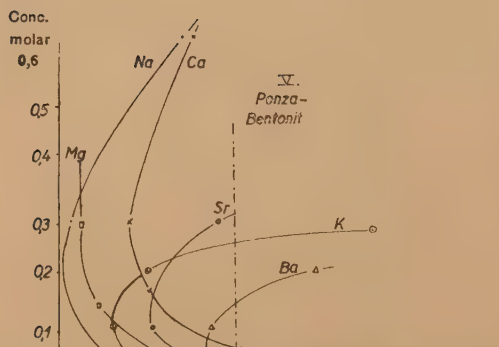


Abb. 6

Kurvenscharen für die einzelnen Bentonite durchweg vom $Mg(OH)_2$ zum $Ba(OH)_2$ von steil aufgerichteten zu immer flacher liegenden Kurven übergehen. Die Reihenfolge, in der dies geschieht, ist bei den einzelnen Bentoniten:

I. Mg Ca Na Sr Ba
II. Mg Ca Na Sr Ba
III. Mg Ca Sr Na Ba
IV. Mg Ca Sr Na K Ba
V. Mg Na Ca Sr K Ba
VI. Mg Ca Na Sr K Ba

Die Aufrichtung der Kurve hat also stets ihr Maximum beim Mg-Bentonit und verläuft am flachsten beim Ba-Bentonit. An zweiter Stelle steht Ca-Bentonit (mit Ausnahme des Bentonites V), dann folgen Na- und Sr-Bentonit, schließlich eindeutig K- und Ba-Bentonit. Lediglich die Einfügung des Na-Bentonites in diese Reihen bietet einige Unsicherheiten. Immerhin ist bei den 6 Reihen die Folge Ca-Na-Sr dreimal, die von Ca-Sr-Na zweimal, die von Na-Ca-Sr nur einmal vorhanden. Sieht man von diesen Unregelmäßigkeiten ab, so entsprechen die Reihen etwa den Radien der betreffenden Kationen:

Mg^{++} 0,78 Å	Na^{+} 0,98 Å
Ca^{++} 1,06 Å	
Sr^{++} 1,27 Å	K^{+} 1,33 Å
Ba^{++} 1,33 Å	

Als weitere Besonderheit fällt auf, daß einige der Kurven in niederen Konzentrationsgebieten rückläufige Bewegungen machen. Vom Ausgangspunkt der Kurve aus, der der in Tabelle 2 angegebenen Konsistenzzahl entspricht, wenden sich diese Kurven zuerst nach rechts, also nach der Seite geringerer Viskosität zu, um rücklaufend

den Ausgangspunkt wieder zu überschreiten, höher viskose bzw. plastische Schlikker zu bilden und in den meisten Fällen bei höheren Hydroxydkonzentrationen sich wieder nach rechts zu wenden. Die Neigung, solche rückläufigen Kurven zu geben, nimmt vom Mg- zum Ba-Bentonit deutlich zu, wenngleich auch beim Bentonit V, der sich überhaupt unregelmäßig verhält (s. weiter unten), die Schlicker mit $Ca(OH)_2$ und NaOH sehr starke rückläufige Bewegungen machen.

Je weiter die Kurve auf die linke Seite der über dem Ausgangspunkt gezogenen Scheitellinie (S) zurückläuft, und je steiler nach oben sie dort ansteigt, desto größer ist der Konzentrationsbereich, in dem Quellungsaktivierung mit den Hydroxyden stattfindet. Dieser Bereich wird immer kleiner und eng begrenzter, je flacher die Kurve liegt. Somit ergibt sich durchweg, daß $Mg(OH)_2$ in allen hier zur Untersuchung gelangten Konzentrationsbereichen quellungsaktivierend wirkt, und Tastversuche haben ergeben, daß dies auch bei anderen Hydroxyden zweiwertiger Metalle der Fall ist[11]). Dabei liegt der Wirkungsgrad des $Mg(OH)_2$ weit über dem der anderen Hydroxyde. Bei $Ca(OH)_2$ ergibt sich zwar manchmal ein Wirkungsgrad von ähnlicher Größenordnung, jedoch ist er allgemein größer als der von NaOH. Auch ist der Konzentrationsbereich Δ, in dem $Ca(OH)_2$-Lösung die Quellung mit Wasser übertrifft, wesentlich kleiner als bei $Mg(OH)_2$ (Tab. 3); er ist aber immer noch erheblich größer als der aller anderen verwendeten Hydroxyde.

Tabelle 3

Konzentrationsbereich und maximale Konsistenzzahl bei der Aktivierung von Bentoniten mit Hydroxydlösungen bzw. -Suspensionen.

Bentonit	$Mg(OH)_2$ molar	Δ	Konsistenzzahl	$Ca(OH)_2$ molar	Δ	Konsistenzzahl
I	0,002 bis 0,3	0,3	0,6	0,2 —0,1	0,08	2
II			1,5	0,02—0,15	0,13	1
III			1,5	0,02—0,15	0,13	3,5
IV			0,5	0,02—0,3	0,28	0,6
V			0,3	0,1 —0,6	0,5	1,8
VI			0,7	0,03—0,3	0,27	2
Mittel		0,3			0,23	

[11]) Versuche hierüber werden in nächster Zeit mitgeteilt werden.

Bentonit	$Sr(OH)_2$ molar	Δ	Konsistenzzahl	$Ba(OH)_2$ molar	Δ	Konsistenzzahl
I	0,01—0,05	0,04	2,2	0,01—0,02	0,01	2,5
II	—	—	—	0,01—0,03	0,02	2,8
III	0,01—0,07	0,06	3,8	0,01—0,03	0,02	2,8
IV	0,01—0,06	0,05	1,8	0,01—0,03	0,02	4,5
V	0,05—0,3	0,25	2	0,01—0,03	0,02	1,6
VI	—	—	—	0,02—0,15	0,13	3
Mittel		0,05			0,02	

Bentonit	$Na(OH)$ molar	Δ	Konsistenzzahl	KOH molar	Δ	Konsistenzzahl
I	0,01—0,04	0,03	2,0	—	—	—
II	0,01—0,1	0,09	1,3	—	—	—
III	0,01—0,05	0,01	3,8	0,01—0,03	0,02	4
IV	0,01—0,04	0,03	1,2	—	—	—
V	0,02—0,5	0,5	0,1	[0,02—0,2	0,18	1,2]
VI	—	—	—	0,02—0,05	0,03	2,5
Mittel		0,13			0,02	

Der durchschnittliche aktivierende Konzentrationsbereich von $Ca(OH)_2$ ist demnach etwa doppelt so groß wie der von NaOH, etwa fünfmal so groß wie der von $Sr(OH)_2$ und etwa zehnmal so groß wie der von $Ba(OH)_2$ und wahrscheinlich auch von KOH. Beim $Mg(OH)_2$, das nur als Suspension zur Verwendung kommen kann, liegen die Verhältnisse noch mehr zugunsten des $Mg(OH)_2$ verschoben. Dieses Ergebnis erscheint seltsam, da doch ganz allgemein die Na-Bentonite als quellfähiger gelten als die Ca-Bentonite[12]). Diese Frage ist jedoch so bedeutsam, daß ihr eine gesonderte ausführliche Betrachtung gewidmet werden soll[13]).

5. Deutung der Versuchsergebnisse

Die Deutung der Ergebnisse muß von der Annahme ausgehen, daß die Form der Konsistenzkurven bedingt ist durch die Überlagerung zweier Vorgänge: Der Wirkung des Alkalis der Anmachflüssigkeit in Richtung einer „Verflüssigung" des Bentonitschlickers, wie sie beim Kaolin als „Tonverflüssigung" beim Gießverfahren bekannt ist, und der Wirkung der Kationenadsorption auf die Bildung der Wasserhülle um das einzelne Bentonitteilchen bzw. um die Schichtpakete als Regulativ der Quellung. Wir müssen eine Überschreitung der Schei-

[12]) DRP 613037 v. 17.6.34; DRP 644315 v. 27.10.35; U. Hofmann, K. Endell, W. Bilke, Z. Elektrochem. **41**, 469 (1935).

[13]) E. Gruner u. R. E. Vogel, Das Quellungsverhalten von Ca- und Na-Bentonit und seine Deutung. Erscheint demnächst in der Kolloid-Z.

tellinie über dem Ausgangspunkt der Kurve nach rechts als die Wirkung der Verflüssigung, das Verweilen auf der linken Seite aber als Ausdruck der überwiegenden Quellung ansehen.

Die Verflüssigung eines zähen Tonschlikkers zum fließbaren[14]) erfolgt durch alkalisch reagierende Lösungen einwertiger Kationen, z. B. von Alkalihydroxyden, -Carbonaten und -Silikaten. Nach M. Böttcher[15]) und M. Simonis[16]) sollten mehrwertige Kationen, z. B. $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen, die Verflüssigung erschweren oder verhindern, was aber durch G. Given[17]) nur auf ungeeignete Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Wesentlich ist anscheinend das Vorhandensein einer gewissen Konzentration an Hydroxylionen, sei es, daß diese durch Dissoziation, sei es, daß sie durch Hydrolyse des gelösten Stoffes entstehen. M. Simonis (l. c.), der die Verflüssigung am Zettlitzer Kaolin untersuchte, findet eine Abnahme der verflüssigenden Wirkung mit zunehmendem Atomgewicht des Alkaliions, also in der Reihenfolge $Li^{\cdot} > Na^{\cdot} > K^{\cdot} > Rb^{\cdot} > Cs^{\cdot}$, und M. Böttcher (l. c.) kann dies an einem Zittauer Ton im wesentlichen bestätigen. Wir finden also bei Alkalihydroxyd-Tonschlickern die gleiche Reihenfolge der verflüssigenden Wirkung mit zunehmendem Ionenradius des Kations, wie wir sie bei den oben mitgeteilten Reihen der zunehmenden Kurvenverflachung bei den Erdalkalihydroxyd-Bentonitschlickern gegeben haben. Beim $Mg(OH)_2$ sind die Voraussetzungen zur Bildung größerer OH'-Ionenkonzentrationen nicht gegeben, wohl aber bei den Erdalkalihydroxyden und bei den genannten alkalischen Salzlösungen. Die Zunahme der Basizität zeigt sich dann bei den Bentonitschlickern deutlich durch die damit gleichlaufende Zunahme der Umbiegung der Kurven nach rechts, die stärker ist als bei Verwendung von $Ca(OH)_2$-Lösungen.

Als Ursache der Verflüssigung nahm F. Foerster[18]) an, daß die OH'-Ionen dieser Lösungen eine starke Abstoßung der gleichfalls negativ geladenen Tonteilchen bewirken. Da aber im Allgemeinen bei Hydroxydlösungen einwertiger Elemente gleich viel Kationen und Anionen vorhanden sind, kann eine solche Wirkung nur eintreten, wenn Kationen von der Tonsubstanz adsorbiert werden, so daß überschüssige OH'-Ionen in der Lösung zurückbleiben, die sich in der Nähe der Tonteilchen aufhalten und so die gegenseitige Abstoßung der Teilchen veranlassen. Diese OH'-Ionen-Wolke bewirkt aber nach G. Wiegner[19]) mit der Bildung eines Kraftfeldes nicht nur die gegenseitige Abstoßung der Teilchen, sondern zwingt auch die Dipole des Wassers, sich zu orientieren und trägt so zur Bildung einer Hydrathülle bei, die die Entfernung der Teilchen voneinander vergrößern muß. Die Annahme der Adsorption von OH'-Ionen macht auch K. Spangenberg[20]), während sowohl M. Böttcher (l. c.) als auch G. Keppeler und H. Schmidt[21]) glauben, daß das undissoziierte Alkalihydroxyd vom Ton adsorbiert wird.

Wie dem auch sei; diesem überwiegend elektrostatischen Abstoßungsvorgang wirkt jedenfalls die Kationenadsorption entgegen. Die Kationen führen als elektrische Kraftfelder einen um so stärker und fester haftenden Wasserschwarm mit sich, je kleiner sie sind. Seine Stärke und Stabilität nimmt infolgedessen von $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion zum $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion bzw. vom $Na^{\cdot}$-Ion zu den schwereren Alkaliionen ab. Nach H. Remy[22]) besteht dieser Wasserschwarm aus zwei Teilen, der durch chemische Dipolkräfte bedingten H_2O-Anlagerung an das Ion im Sinne der Wernerschen Anschauungen (das eigentliche Hydratationswasser) und dem vom gesamten koordinierten Hydratationsion adhärisch mitgeführten Wasser. Danach bilden $Mg^{\cdot\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Sr^{\cdot\cdot}$-Ion das Hydratationsion $[R^{II}(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$, während das $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion entweder einen Dihydratokomplex $[Ba(H_2O)_2]^{\cdot\cdot}$ bildet oder gar nicht hydratisiert ist. Die Alkaliionen scheinen nur hydrathärente Ionen zu sein ohne bestimmte koordinative Lagerung eines Teiles des H_2O-Molekeln. Die Gesamthydratation der Ionen ist jedenfalls bei den Erdalkaliionen ganz wesentlich größer als bei den Alkaliionen. Sie beträgt bei den ersteren bis zu etwa 20, bei den letzteren nur bis etwa 5 Mole H_2O pro Kation.

Die Adsorption der Kationen erfolgt sowohl an der äußeren Oberfläche der Kristallite, als auch an der inneren Oberfläche

[14]) Einen vollständigen historischen Überblick über das Phänomen der Tonverflüssigung gibt J. K. Neubert, Kolloid Beih. **4**, 261 (1913).
[15]) M. Böttcher, Sprechsaal **42**, 117 ff. (1909).
[16]) M. Simonis, Sprechsaal **38**, 597, 881 (1905).
[17]) G. Given, (Diss. Göttingen 1915).
[18]) F. Förster, Die chemische Industrie **28**, Nr. 24 (1905).
[19]) G. Wiegner, Kolloid-Z. Erg.-Bd. **36**, 341 (1925); vgl. auch C. Rossi, Kolloid-Z. **97**, 129 (1941).
[20]) K. Spangenberg, Diss. (Darmstadt 1910).
[21]) G. Keppeler u. H. Schmidt, Sprechsaal **30**, 221 (1937).
[22]) H. Remy, Z. phys. Chem. **89**, 467 (1915).

der Schichtebenen, die nach U. Hofmann, K. Endell und Mitarbeitern (l. c.) aus Si-O-Lagen bestehen. In einem etwas abgeänderten Strukturvorschlag nehmen C. H. Edelman und J. Ch. L. Fafejee[23]) an, daß die Si-O-Schichtebenen an ihren Außenseiten OH'-Ionen enthalten. Unbeschadet der Gründe, die U. Hofmann und A. Hausdorf[24]) veranlassen, gegen diesen Strukturvorschlag Stellung zu nehmen, bedeutet aber doch die Annahme reaktionsfähiger OH-Gruppen an diesen exponierten Stellen eine erhöhte Bereitschaft zur Chemosorption. Man kann sich vorstellen, daß es infolge der Ladungsgegensätzlichkeiten zwischen Si-O-Schicht und Kation sogar zu einer verstärkten Einwanderung der hydratisierten Kationen gegenüber dem reinen Wasser in die interkristallinen Räume kommt, gewissermaßen zu einem „Ansaugen" von Kationen mit ihrem gesamten Hydratationsschwarm[25]). Die Folge davon ist eine Anreicherung von Kationen innerhalb der interkristallinen Räume gegenüber der umgebenden Lösung und ein verstärktes Auseinanderdrängen der Schichtpakete, d. h. eine maximale, gegenüber Wasser verstärkte Quellung. Die stärkere Quellung der Erdalkalibentonite gegenüber den Alkalibentoniten ist damit zum Teil zu erklären[26]).

Die adsorptive Belegung der Schichtebenen mit den mehr oder weniger hydratisierten Kationen muß um so fester, enger und dichter sein, je stärker basisch und je weniger hydratisiert die Kationen sind. Das kann bei großen Ionen ($Ba^{\cdot\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ion) so weit gehen, daß die innere Oberfläche der Bentonitsubstanz so weit „abgeschirmt" wird, daß ihre Fähigkeit zur Wasserbindung stark vermindert wird (Abb. 8 und 9). Die Kationenadsorption wirkt aber als Regulativ der Quellung. Das zeigt sich deutlich bei der Behandlung von Bentoniten mit Stoffen, die großvolumige Kationen enthalten, z. B. Laurylpyridinat, wie das von H. Erbring und H. Lehmann[27]) beschrieben worden ist, und wobei die Wasseraufnahme von 700% beim unbehandelten Bentonit auf 65% beim Laurylpyridinium-Bentonit ab-

Abb. 8 Schwache Abschirmung der Betonitoberfläche durch kleinvolumige, stark hydratisierte Kationen

Abb. 9 Starke Abschirmung der Bentonitoberfläche durch großvolumige, schwach hydratisierte Kationen

sinkt (bezogen auf die Menge Bentonitsubstanz). Sehr eindrucksvoll sind auch die diesbezüglichen Versuche von J. W. Jordan[28]), der mit der Belegung der Bentonit-Schichtebenen mit noch größeren Kationen von aliphatischen quarternären Ammoniumsalzen, z. B. Dimethyldodekylhexadekyl-Ammoniumazetat, ganz neue Effekte erzielte. Ähnliche Vorstellungen liegen auch der Darstellung von W. v. Nitsch[29]) zugrunde, wenn er sagt, daß die Hydrathülle der Bentonitoberfläche von den adsorbierten hydratisierten Kationen mindestens „stark zur Seite gedrückt" und dabei zum Teil abgebaut wird. Die Folge solcher Verhältnisse in den Systemen von Bentoniten mit Hydroxydlösungen ist eine stark verminderte Quellung und ein Überwiegen des Verflüssigungseffektes, d. h. eine Überschreitung der Scheitellinie (in den Konsistenzkurven) nach rechts, wie dies bei den $Ba(OH)_2$- und KOH-Bentonitschlickern tatsächlich zu beobachten ist.

Das geringe Adsorptionsvermögen des Kaolinites ist der Grund dafür, daß bei der Einwirkung von Hydroxydlösungen lediglich die verflüssigende Wirkung der Hydroxylionen sich geltend macht und die quellungsfördernde der Kationen völlig oder fast vollständig unterdrückt wird. Versuche, die zum Studium der einwirkenden Hydroxydlösungen unternommen worden sind, sind bisher ausschließlich an Kaolin-Tonen durchgeführt worden. Sie ergaben deshalb auch nur den Verflüssigungseffekt. Es ist der aufmerksamen Beobachtung von M. Böttcher (l. c.) und von M. Simonis (l. c.) allerdings nicht entgangen, daß bei ansteigender Konzentration der Hydroxydlösungen gewisse Rückläufigkeiten geringen Umfanges bezüglich des Verflüssigungsgrades eintreten (Tabelle 4), die die genann-

[23]) C. H. Edelmann u. J. Ch. L. Fafejee, Z. Krist. **102**, 417 (1940).
[24]) U. Hofmann u. A. Hausdorf, Z. Krist. **104**, 265 (1941).
[25]) Eine Kompression des Wassers zwischen den Schichtpaketen nehmen E. A. Hauser und D. S. Le Beau (J. phys. Chem. **45**, 54, 1941) an.
[26]) Vgl. Anmerkung **13**, S. 93.
[27]) H. Erbring u. H. Lehmann, Kolloid-Z. **107**, 201 (1944).
[28]) J. W. Jordan, J. phys. coll. Chem. **53**, 294 (1949); Min. Mag. **28**, 598 (1949).
[29]) W. v. Nitzsch, Kolloid-Z. **93**, 110 (1940).

Tabelle 4

Verlauf der Kaolin-Ton-Verflüssigung (nach M. Simonis)

Erscheinung	Konzentrationsgebiet g/100 ccm NaOH	KOH
starke Verflüssigung	0—0,02	0—0,04
Ansteifung mit nachfolgender zeitlicher Rückverflüssigung	0,02—0,08	0,04—0,1
Ansteifung ohne Rückverflüssigung	0,08—0,3	0,1 —1,5
Verflüssigung zweiten Grades	0,3 —2,5	1,5 —43

ten Autoren der Gegenwirkung der Kationen zuschreiben. Man muß aber hierin den Beweis dafür sehen, daß die quellungsfördernde Wirkung der Kationenhydratation nicht nur bei den Bentoniten, sondern in geringem Umfange auch bei den Kaolinen eintritt.

Wenn wir hier von „Kationenadsorption" sprechen, so müssen wir uns bewußt bleiben, daß die Vorgänge wahrscheinlich wesentlich komplizierter liegen, als diesem einfachen Wort entspricht. Kationenadsorption kann aus jeder beliebigen Salzlösung heraus erfolgen, aber die Erfahrung lehrt, daß nur in alkalisch reagierenden Lösungen eine über das normale Maß (mit dest. H_2O) merklich hinausgehende Quellung stattfindet. Unter Quellung muß hier stets eine Volumenvergrößerung der Teilchen verstanden werden, nicht bloß eine Stabilisierung der Suspension, d. h. verlangsamte Absitzbarkeit. Chlorid-, Sulfat-, Nitratlösungen verhalten sich ganz anders. Quellungsaktivierung im obigen Sinne findet in solchen Lösungen nicht statt, trotzdem Kationen aus solchen Lösungen nachweisbar adsorbiert werden. So beschreibt H. Hirsch[30]) die Adsorption verschiedener Salze an Zettlitzer Kaolin, wobei er auch gewisse quantitative Einflüsse der Anionen geltend macht. Nach W. Strätling und H. zur Strassen[31]) nimmt ungebrannter Kaolin aus gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung etwa 5—6 mg CaO pro gr. Kaolin auf. Anscheinend aber werden, wie E. Michael und H. Ossenberg[32]) neuerdings zeigten, aus Ca-Salzlösungen (z. B. Chlorid-, Azetat-, Bikarbonatlösung) nur geringe Mengen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen vom Bentonit aufgenommen, dagegen unvergleichlich größere Mengen aus Hydroxydlösungen[33]). Sie zeigten weiter, daß nicht nur die Kationen ($Ca^{\cdot\cdot}$-, $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$-Ion), sondern in äquivalenter Menge auch die OH'-Ionen adsorbiert werden. Es liegen also bei der Kationenadsorption durch Bentonite und wahrscheinlich überhaupt durch Tonminerale, sehr wahrscheinlich für die einzelnen Lösungen verschiedene Verhältnisse vor, und die OH'-Ionen sind allem Anschein nach die Ursache für die hohe Kationenadsorption aus alkalischen Lösungen. Wir kennen die Rolle, die das Hydroxylion bei diesen Vorgängen spielt, noch nicht, aber wir dürfen sie auch nicht verschweigen. Bentonit quillt mit den meisten Salzlösungen nicht stärker wie auch mit Wasser, ja bei gewissen Konzentrationen überhaupt nicht. Nach J. A. Warren[34]) hebt bereits eine 2,5 proz. NaCl-Lösung die Quellbarkeit von Bentonit zu einer pastenförmigen Masse überhaupt auf, was wir bestätigen können.

K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann[35]) und K. Endell und P. Vageler[36]) erklären die unterschiedliche Quellbarkeit der Tone und insbesondere der Bentonite verschiedener Kationenbelegung nach einer Theorie von H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau[37]) durch das verschiedene elektrolytische Dissoziationsverhalten ihrer Chemosorptionsprodukte. Auch wir sind der Überzeugung, daß die Bentonite Dissoziationserscheinungen elektrolytischer Art zeigen; wir vermögen aber mit der Heranziehung des eindeutigen und klaren Begriffes der elektrolytischen Dissoziation zur Deutung der an sich schon sehr verwickelten Quellungserscheinungen in so wenig übersichtlichen Systemen, wie es die Ton- und Bentonitschlicker sind[38]), nur wenig Vorstellungsgemäßes zu verbinden, das dem Begriff der elektrolytischen Dissoziation wirklich gerecht wird. Wir haben es deshalb bewußt vermieden, in der vorliegenden Arbeit diesen Begriff zu gebrauchen und ihn zur

[30]) H. Hirsch, Tonind. Ztg. **28**, 491 (1904).
[31]) W. Strätlich u. H. zur Strassen, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 257 (1940).
[32]) E. Michael u. H. Ossenberg, Z. Pflanzenern., Düngung u. Bodenk. **37**, 16 (1946).
[33]) Ein ganz ähnlicher Fall liegt bei der Adsorption von $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen an Quarz vor (zum Zwecke der Flotation). Nach A. W. Fahrenwald u. J. Newton (Eng. and Min. J. **138**, I, 23 (1937) findet die Adsorption der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen nur bei Gegenwart von Hydroxylionen statt.
[34]) J. A. Warren, Mining and Metal **7**, 349 (1936).
[35]) K. Endell, H. Fendius u. U. Hofmann, Ber. Deutsche Keram. Ges. **15**, 595 (1934).
[36]) K. Endell u. P. Vageler, Ber. Deutsche Keram. Ges. **13**, 377 (1932).
[37]) H. Freundlich, O. Schmidt u. G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932).
[38]) A. v. Buzagh, Kolloid-Z. **103**, 119 (1943).

Erklärung der Erscheinungen heranzuziehen, und wir haben versucht, mit dem mehr mechanischen, aber in diesem Falle vorstellungsgemäßeren Begriff der „Abschirmung" der Schichtebenen auszukommen und glauben, den tatsächlichen Verhältnissen damit mindestens ebenso gerecht zu werden. Wir möchten zur Begründung dieses Vorgehens bereits an dieser Stelle sagen, daß die Durchsicht der gesamten Bentonit-Literatur, besonders der neueren[39]), zu gewissen Bedenken gegen die bedingungslose Übernahme der elektrolytischen Dissoziationstheorie auf die in Frage stehenden Probleme der Bentonite geführt hat, und daß eine Reihe eigener Beobachtungen diese Bedenken noch verstärkten. Diese Fragen sind jedoch für die Chemie der Bentonite so bedeutsam, daß wir sie aus dieser Untersuchung herausnehmen, um sie an anderer Stelle, gemeinsam mit der bereits gekennzeichneten Frage des Unterschiedes im Quellungsverhalten von Ca- und Na-Bentonit eingehender erörtern zu können[40]).

Aus dem Zusammenwirken der beiden geschilderten Vorgänge, der Abstoßung und der Quellung, ergibt sich dann für die einzelnen Bentonitsalze im wesentlichen der weiter unten beschriebene Mechanismus. Zuvor aber soll noch ganz kurz auf die Ergebnisse von A. Lottermoser und E. Schmidl[41]) eingegangen werden, die die Verflüssigung verschiedener Kaoline mit alkalischen Lösungen studierten. In Abb. 10 findet sich eine Umzeichnung der Kurven Nr. 4 aus den Abb. 3, 4 und 6 der Arbeit von Lottermoser und Schmidl auf die Koordinatenanordnung der Abb. 3—7 der vorliegenden Arbeit. Wenn auch die Methode der Konsistenzmessung eine gänzlich andere ist, so müssen die Ergebnisse doch, weil die angewandten Laugekonzentrationen in beiden Arbeiten ziemlich dieselben sind, vergleichbar sein. Tatsächlich ist auch der erste Eindruck der, daß die Lottermoser-Schmidlschen Viskositätskurven ebensogut den untersten Teil der rückläufigen Bentonitkurven (zwischen 0,002 und 0,02 molaren Lösungen) darstellen könnten, an den sich dann der den Quellungsbereich anzeigende obere Teil der Bentonitkurve anschließen

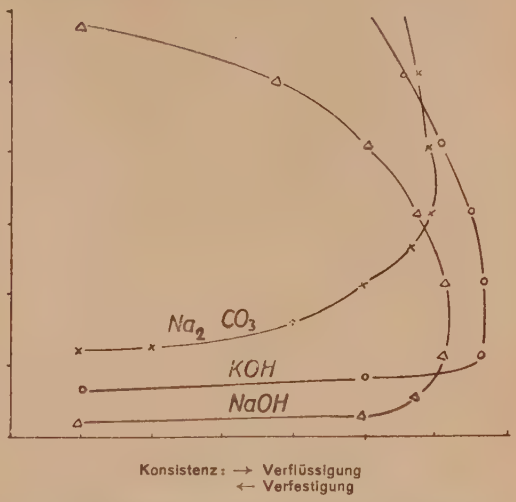


Abb. 10 Konsistenzverlauf von Kaolin-Ton durch Hydroxydlösungen

würde. Wie erwähnt, arbeiteten Lottermoser und Schmidl bei ähnlich geringen Laugekonzentrationen, wie wir sie bei den Bentoniten verwendeten. Die die höchste Verflüssigung der Kaolinsuspension bewirkenden Konzentrationen liegen zwischen 0,0075 und 0,030 molaren NaOH bzw. zwischen 0,012 und 0,032 molaren KOH-Lösungen. Das würde bedeuten, daß bereits sehr geringe Hydroxydkonzentrationen sowohl bei Bentoniten als auch bei Kaolinen den gleichen verflüssigenden Effekt hervorrufen. Wie die Lottermoser-Schmidlschen Kurven sich nach oben zu weiter fortsetzen, ist nicht zu sagen. Es ist möglich, daß oberhalb der angegebenen Höchstkonzentration von 30 ccm Lauge pro 32 ccm Schlicker ($\approx$ 0,09 molar NaOH bzw. KOH) eine erneute Verflüssigung einsetzt, und dann wären die Kurven mit den Bentonitkurven vollkommen vergleichbar. Man kann diese Interpretation der Lottermoser-Schmidlschen Ergebnisse um so mehr vornehmen, als die genannten Autoren sich einer theoretischen oder vorstellungsgemäßen Auslegung enthielten, und weil die nur auf quantitativen Unterschieden beruhende diesbezügliche Ähnlichkeit von Kaolin und Bentonit zu einer solchen geradezu herausfordert.

$Mg(OH)_2$-Bentonitschlicker

Die kleinen, hochhydratisierten Mg-Ionen werden bei ihrer Einwanderung in die interkristallinen Räume infolge ihrer geringen Basizität nur schwache Neigung zeigen, mit den Si-O-Schichten im Sinne einer Chemosorption zu reagieren. Sie werden diese Ebenen nur schwach abschirmen, d. h. ihnen

[39]) E. Gruner, Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung der ausländischen Literatur der Jahre 1940—1947. Kolloid-Z. **114**, 49 (1949).

[40]) Vgl. Anmerkung 13, S. 93.

[41]) A. Lottermoser u. E. Schmidl, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 129 (1931).

nur locker aufliegen und dadurch die Hydratation dieser Schichten nicht nur gestatten und so die Quellung veranlassen, sondern diese Ionen werden sie mit Hilfe ihres adhärenten Hydratationswassers noch wesentlich begünstigen. Da eine elektrostatische Abstoßung infolge der allzugeringen OH'-Konzentration überhaupt nicht stattfindet, so wird sich bei einem $Mg(OH)_2$-Bentonitschlicker keine Verflüssigung, sondern sofort und lediglich die verstärkte Quellung geltend machen. Die Kurve wird sich deshalb von Anfang an nach links neigen. Bei dem außerordentlich geringen Löslichkeitsprodukt des $Mg(OH)_2$ muß sich aber der Entzug eines Teiles des Wassers in einer Konzentrationssteigerung innerhalb dieser interkristallinen Räume äußern, wie sie in ähnlicher Weise als „negative Adsorption" bei Suspensionen von Tontrüben in Chloridlösungen von H. B. Oakley[42]) beschrieben worden ist. Es wird zur Ausscheidung von $Mg(OH)_2$ kommen, das eine maximale Entfernung der Schichtebenen voneinander, d. h. eine maximale Quellung erzwingt. Dieses Quellungsmaximum wird bereits bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen an $Mg(OH)_2$ erreicht, und die durch die Ausscheidung des Hydroxydes bewirkte Umhüllung oder Verstopfung der Schichtebenen läßt dann andere angewandte Konzentrationen der Anmachflüssigkeit nicht mehr merklich werden. Die Kurve verharrt also auf der linken Seite der Scheitellinie und geht nach Erreichung des Viskositäts- bzw. Plastizitätsmaximum nahezu senkrecht nach oben.

$Ca(OH)_2$-Bentonitschlicker

Während $Mg(OH)_2$ bei keinem der untersuchten Bentonite eine verflüssigende Wirkung zu erzeugen vermag, ist dies bei den Schlickern mit $Ca(OH)_2$ bereits, wenn auch in bescheidenem Maße, der Fall. Nur bei den italienischen Bentoniten (V, VI), die auch in anderer Beziehung sich abseitig verhalten, ist eine starke verflüssigende Wirkung zu bemerken, die aus den vorliegenden Ergebnissen nicht erklärt werden kann[43]). Der Verlauf der Kationenadsorption ist ähnlich wie beim Mg-Bentonit, und die Kurve verläuft deshalb auch in einem verhältnismäßig weitem Konzentrationsgebiet auf der linken Seite der Scheitellinie. Infolge der größeren Basizität von $Ca(OH)_2$ muß aber die Anlagerung an die Si-O-Schichtebenen, d. h. deren Abschirmung, fester und enger sein als die mit $Mg(OH)_2$, wodurch die Zuführung von Wassermolekeln geringer wird als dort: Es kommt im allgemeinen zu einer etwas schwächeren, aber immer noch starken Quellung. Weitere Erhöhung der $Ca(OH)_2$-Konzentration wirkt sich dann im Sinne einer Verflüssigung, d. h. einer elektrostatischen Abstoßung der Teilchen aus, so daß die Kurve, die anfangs die linke Seite der Scheitellinie aufsuchte, sie nach rechts zu wieder überschreitet.

$Ba(OH)_2$-Bentonitschlicker

Die hohe Basizität selbst sehr verdünnter $Ba(OH)_2$-Lösungen hat zur Folge, daß sofort eine starke elektrostatische Abstoßung der Bentonitteilchen einsetzt. Die Kurve schlägt deshalb weit nach rechts aus. Immerhin wird aber der geringe Hydratationsschwarm der $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen eine schwache Quellung veranlassen, die aber infolge der Größe des Ions und wegen seines festen und dichten Aufliegens auf der Schichtebene, d. h. wegen der stark abschirmenden Wirkung nicht sehr erheblich sein kann. Die Kurven sind deshalb nur wenig rückläufig und erreichen unter Umständen die Scheitellinie überhaupt nicht mehr, so daß die elektrostatische Abstoßung, bereits bei schwachen $Ba(OH)_2$-Lösungen wieder erkennbar wird und überhaupt das gesamte Feld beherrscht.

In diesen Mechanismus fügen sich die Bentonitsuspensionen mit $Sr(OH)_2$ zwanglos zwischen die mit $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ ein.

Alkalihydroxyd-Bentonitschlicker

Nach der Größe des Ions sollte die Konsistenzkurve von NaOH-Bentonitschlickern zwischen der von $Mg(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ liegen. Da aber $Na^{\cdot}$-Ion nur einen geringen und undefinierten und $K^{\cdot}$-Ion so gut wie gar keinen Wassermolekelschwarm mit sich führt, so sind die Voraussetzungen verstärkter Wasserlieferungen in die interkristallinen Räume bei weitem nicht so gegeben wie beim $Mg(OH)_2$- oder beim $Ca(OH)_2$-Bentonitschlicker. Dazu bedingt die starke Basizität der Alkalihydroxyde und die Größe der Alkaliionen, besonders des $K^{\cdot}$-Ions, eine sehr starke Abschirmung der Schichtebenen,

[42]) H. B. Oakley, Nature **123**, 714 (1929).

[43]) Vgl. die Reihenfolge der den Kurvenverlauf beeinflussenden Kationenadsorption. Auch H. Erbring u. H. Lehmann (Kolloid-Z. **103**, 126, 1943) beobachteten bei Viskositätsbestimmungen von Ponza-Bentonit stark abweichendes Verhalten und führten es auf dessen Opalgehalt zurück. In der Tat zeigen die italienischen Bentonite V und VI besonders hohen SiO_2-Gehalt (vgl. Tabelle 1).

so daß sich eine Verschiebung der Na-Bentonitkurve nach der Seite geringerer Quellung zu ergibt. Diese Verschiebung ist bei Na_2CO_3-Bentonit-Schlickern noch etwas ausgeprägter, da diese Lösungen geringere OH'-Ionenkonzentrationen besitzen als die NaOH-Lösungen. Immerhin ist die quellende Wirkung von NaOH- und Na_2CO_3-Lösungen noch beträchtlich und erreicht, wenngleich auch in enger begrenztem Konzentrationsgebiet, manchmal die von $Ca(OH)_2$; bei Bentonit V überschreitet sie sogar die von $Mg(OH)_2$. Deutlich zeigt sich aber die Wirkung der großen, nicht hydratisierten, stark basischen und deshalb sehr stark abschirmenden K^+-Ionen, so daß die Konsistenzkurven der KOH-Bentonitschlicker in der Nähe der der $Ba(OH)_2$-Schlicker liegen.

6. Zusammenfassung

Beim Anmachen von Bentoniten mit Lösungen von Erdalkali- oder Alkalihydroxyden ergeben sich breiige Schlicker, deren Konsistenz in Abhängigkeit von der Konzentration an Hydroxyd gemessen wird. Aus der Kurvenform ergibt sich, daß zwei einander entgegenwirkende Vorgänge in solchen Systemen wirksam sind: Verflüssigung als Folge der Hydroxylionen-Adsorption, wie das beim Kaolin bereits bekannt ist und im Gießverfahren technisch ausgenutzt wird, und Quellung als Wirkung der Adsorption von Wasser an die Si-O-Schichtebenen des Montmorillonitgitters. Die Wasseradsorption ist in weitgehendem Maße abhängig von der Ionengröße des Kations und der Basizität des Hydroxydes, d. h. von der im System Bentonit-Hydroxydlösung herrschenden Chemosorption, die an den Si-O-Schichtebenen vor sich geht. Die Hydratation des adsorbierten Kations bedingt verstärkte Wasserzuführung an die Schichtebenen, also verstärkte Quellung. Zunehmende Basizität des Hydroxydes veranlaßt verstärkte Chemosorption, Abschirmung der Si-O-Schichtebenen und damit verminderte Quellung. Aus dem Zusammenwirken dieser drei Faktoren: Verflüssigung, Quellungsförderung durch Kationenhydratation und Quellungshinderung durch Chemosorption ergibt sich die Kurvenform, die im einzelnen erläutert wird. Ein Vergleich mit den Viskositätskurven von Kaolin-Hydroxyd-Schlickern einer Arbeit von Lottermoser und Schmidl zeigt eine prinzipielle, nur quantitativ verschiedene Übereinstimmung mit dem System Bentonit-Hydroxydlösung.

Für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit sprechen wir den Herren Dr. J. Semler (München) und Direktor H. Basler (Leutkirch) unseren verbindlichsten Dank aus.

Aus dem Laboratorium für Feinmeßtechnik und Werkstoffveredlung Flensburg

Zum Gießen photographischer Emulsionen

Von W. Böhme und A. Gädeke

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1949)

Zum Ordnen von Versuchsergebnissen über Filmgießen haben wir versucht, eine rechnerische Übersicht über die Faktoren, die dabei eine Rolle spielen, zu gewinnen.

Grundlagen

Die zu beschichtende Unterlage wird durch eine Wanne mit geschmolzener Silberhalogenid-Gelatine-Emulsion gezogen oder es wird mit einer Walze Emulsion aufgespült. Die Erfahrung lehrt, daß die erreichbare Schichtdicke von der Laufgeschwindigkeit der Unterlage und von der Viskosität der Emulsion abhängt.

Die beschichtete Unterlage wird lotrecht hochgeführt und dann in Horizontal-Richtung umgelenkt. Kühlung in zweckmäßiger Höhe über der Emulsionswanne bringt die geschmolzene Gelatine zum Erstarren.

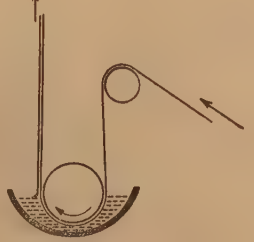


Abb. 1

Man kann den Mitreißvorgang von geschmolzener Emulsion durch den gezogenen Schichtträger (Film oder Papier) nach folgender Überlegung behandeln. Der Schichtträger wird hochgezogen, wobei nach noch zu betrachtender Weise eine Schicht Emulsion mitgerissen wird; dieser Vorgang kann berechnet werden. Von der Emulsionsmenge wird ein Teil zurückfließen, der umso größer ist, je schwerer die Emulsion erstarrt. Die Erstarrungsvorgänge sind experimentell schwer zu erfassen und rechnerisch kaum zu behandeln. Ebenfalls bereiten die Ablaufvorgänge der Durchrechnung große Schwierigkeiten. Die genannten Effekte können wesentlich zurückgedrängt werden, so daß ihre detaillierte Behandlung entfällt, wenn man die Erstarrung dicht über die Emulsionswanne legt.

Es wird mit laminärer Strömung gerechnet, obwohl sie in der Gelatine enthaltenden Lösung nicht mit voller Sicherheit gegeben ist[1]).

Nach Anlaufen der Filmbewegung wird eine kurze Zeit verstreichen, bis sich Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Kräften eingespielt hat. In Wettbewerb stehen beim Austreten der Unterlage aus der Wanne: Mitführen der Emulsion in Filmrichtung und zurückstrebendes Emulsionsgewicht.

Nicht von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist die Oberflächenspannung. Nach Gleichgewichts-Einstellung ist der Schichtträger von der Emulsionswanne bis zur Kühlzone mit Emulsion bedeckt. Alle Bewegungsvorgänge spielen sich in tieferen Schichten ab. Die Oberfläche ist in Ruhe und wird nicht vergrößert; jede „Arbeit zur Vergrößerung der Oberfläche" entfällt. Anders liegen die Verhältnisse beim Herausziehen etwa eines Hohlfadens aus einer viskosen Masse. Hier bewirkt die Oberflächenspannung, daß die zylindrische Oberfläche auf das Innere wie ein elastischer Schlauch drückt, sie muß also in Rechnung gezogen werden[2]).

Ansatz der Rechnung

Bei laminarer Strömung bewegen sich alle fließenden Punkte parallel dem mitgeführten Film. Die dem Film unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht hat Filmgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Abstand vom

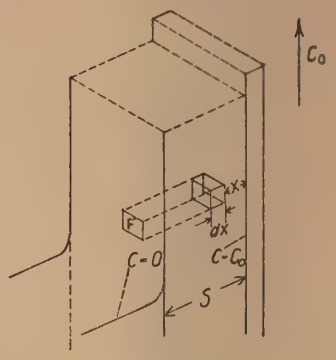


Abb. 2

Film in Richtung x sinkt die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen bis zur äußersten Grenzfläche auf 0.

Jedes mitwandernde Flüssigkeitsteilchen hat längs seines vertikalen Weges eine konstante Aufwärtsgeschwindigkeit c. Das Gewicht $\varrho \cdot g$ der Emulsion muß dauernd im Gleichgewicht gehalten werden durch eine gleichgroße aufwärtsgerichtete Reibungskraft K, wenn Emulsion nach oben mitgenommen werden soll.

K ist in jedem Flächenelement so groß, daß die links davon strömende Emulsionsmenge getragen werden kann.

Nach dem Newtonschen Ansatz greift zwischen zwei Strömungsschichten, die sich in der Fläche F berühren, die Reibungskraft K ein:

$$K = \eta \cdot F \cdot dc/dx \qquad (1)$$

dc/dx = Geschwindigkeitsgefälle senkrecht zur Strömungsrichtung, η = Viskosität.

Je mehr man sich dem Schichtträger nähert, desto größer ist die Reibungskraft, die nach links wirkt und die Emulsion mitnehmen kann.

Die Zunahme dieser Kraft nach links ist:

$$dK = F \cdot dx \cdot \rho \cdot g \qquad (2)$$

$g = 981\ \mathrm{cm \cdot sec^{-1}}$

ρ = Dichte $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$

aus (1) und (2):

$$\frac{d(\eta \cdot dc/dx)}{dx} = \rho \cdot g\ \mathrm{dyn \cdot cm^{-3}} \qquad (3)$$

= Kraftbedarf zum Herausziehen von 1 ml. Emulsion aus der Wanne.

Zu dieser Differentialgleichung treten folgende Randbedingungen:

a. für x=0 c=c_0; c_0=Filmgeschwindigkeit. Grenzschicht: Film/Emulsion

b. für x=s c=0 äußere Grenzfläche der Emulsion

c. für x=s dc/dx=0

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 68, 217 (1934); 84, 177 (1938).

[2]) F. S. Goucher u. H. Ward, Philos. Mag. J. Sci. 44, 1002 (1922).

Rechnung bei konstanter Viskosität

Die Differentialgleichung läßt sich einfach lösen, wenn die Viskosität als Konstante eingesetzt wird. Wie sich zeigen wird, resultiert dabei eine beschränkt verwendbare Lösung.

Zunächst wird gesetzt: η=const.

$$d\,(dc/dx)/dx = \rho \cdot g/\eta \tag{4}$$

Einmalige Integration nach x und Aufsuchen der Integrationskonstanten gibt:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\rho \cdot g\,(x-s)}{\eta} \tag{5}$$

Nochmalige Integration nach x und Bestimmung der Integrationskonstanten führt zu:

$$c = \frac{\rho \cdot g}{\eta}\left(\frac{x^2}{2} - s\,x\right) + c_0 \tag{6}$$

und unter Berücksichtigung der Grenzbedingung b zu:

$$s = \sqrt{\frac{2\,c_0 \cdot \eta}{\rho \cdot g}} \tag{7}$$

Berücksichtigung der Strukturviskosität

In der Begriffsbildung der Viskosität wird davon ausgegangen, daß zwischen zwei Strömungen, die sich in der Fläche F berühren, (Abb. 2) eine Kraft besteht:

$$K = -\eta \cdot F \cdot dc/dx \tag{8}$$

daraus folgt für

$$\eta = -\frac{\frac{K}{F}}{\frac{dc}{dx}} = -\frac{\tau}{\frac{dc}{dx}} = \text{const}$$

(τ = Schubspannung)

oder für das Geschwindigkeitsgefälle

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{\tau}{\eta} \tag{9}$$

Hierin ist die Viskosität als Materialkonstante Proportionalitätsfaktor zwischen Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung. Die lineare Proportionalität zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle, die zum Rechnen mit einer konstanten Viskosität berechtigt, ist bei gelatinehaltigen Systemen, zu denen photographische Emulsionen gehören, nicht immer gegeben[3]); noch weniger, wenn sie z. B. mit Polyacrylverbindungen verdickt sind. (Eigene, noch nicht veröffentlichte Versuche).

An Stelle von (9) tritt:

$$\frac{dc}{dx} = -a\,\tau^b \tag{10}$$

Man muß über das gesamte interessierende Gebiet die Beziehung zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle mit einer Reihe von Messungen aufnehmen, was keine Schwierigkeiten bereitet.[4]) Aus der beiderseits logarithmisch aufgetragenen Versuchsreihe entnimmt man a und b als neue Materialkonstanten, die an Stelle der Viskosität treten. Der Spezialfall (9) ist in (10) enthalten, wenn man $a = 1/\eta$ und b=1 setzt.

In dem hier betrachteten Fall wird die Schubkraft durch das Gewicht der mitgeführten Emulsion hervorgerufen. In einem Raumelement Emulsion der Fläche F und der Dicke dx gilt wieder (Abb. 2):

$$dK = F \cdot d\tau = F \cdot \rho \cdot g \cdot dx \tag{11}$$

mithin:

$$\frac{d\tau}{dx} = -\rho \cdot g \tag{12}$$

eingesetzt aus (10):

$$\frac{d}{dx}\left[\left(-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc}{dx}\right)^{1/b}\right] = -\rho \cdot g \tag{13}$$

als Differentialgleichung für das Problem mit den schon erwähnten Randbedingungen.

Nach einmaliger Integration ergibt sich:

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dc}{dx} = \rho^b \cdot g^b\,(s-x)^b \tag{14}$$

und bei nochmaliger Integration nach x:

$$0 = -a \cdot \rho^b \cdot g^b \left(-\frac{c_0}{a \cdot g^b \cdot \rho^b} + \frac{s^{b+1}}{b+1}\right) \tag{15}$$

also:

$$s = \left[\frac{(b+1)\,c_0}{a \cdot \rho^b \cdot g^b}\right]^{\frac{1}{b+1}} \tag{16}$$

Dies ist die allgemeine Formel für die Schichtdicke in Abhängigkeit von den Daten der Emulsion und der Gießgeschwindigkeit. Der Spezialfall der konstanten Viskosität ist darin enthalten, wie sich beim Einsetzen

von $a = 1/\eta$ und $b = 1$

zeigt. Mit der einfachen Beziehung (7) kann nur gearbeitet werden, wenn feststeht, daß im Bereich der an der Gießmaschine vorkommenden Fließdaten eine konstante Viskosität existiert, die unter denselben Bedingungen gemessen ist.

[3]) Wo. Ostwald u. R. Auerbach, Kolloid-Z. 38, 261 (1926); Wo. Ostwald, R. Auerbach u. I. Feldmann, Kolloid-Z. 43, 190 u. 210 (1927).

[4]) F. Patat u. G. Seydel, Chem. Fabrik 14, 415 (1941); F. Höppler, Chem. Ztg. 66, 132 (1942); H. Umstätter, Strukturmechanik (Dresden u. Leipzig 1948).

Die Berücksichtigung der Strukturviskosität brachte Aufklärung in starke Streuungen und Unstetigkeiten bei der Aufnahme der Beziehung zwischen Schichtdicke, Filmgeschwindigkeit und Viskosität der Emulsion. Besonders ausgeprägt sind die Streuungen bei hohen Laufgeschwindigkeiten der Unterlage und bei Emulsionen, deren Viskosität durch Zusätze hochmolekularer Polyacrylverbindungen eingestellt war. Anstelle einer konstanten Viskosität wird nunmehr mit befriedigendem Ergebnis mit Formel (16) gearbeitet. Der Vergleich verschiedener Verdickungsmittel wird veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Die Auswertung von Versuchen über das maschinelle Vergießen von photographischen Emulsionen als Grundlage der Schichtdicke-Regelung zeigte derartige Streuungen, daß sich eindeutige Beziehungen nicht gewinnen ließen. Es wurde darum mit Erfolg die Struktur-Viskosität der Emulsionen in einer Berechnung der Beziehungen berücksichtigt.

Herrn Dipl.-Phys. Kamke, Marburg, sind wir für freundliche Literaturhinweise zu Dank verpflichtet.

Aus der Abteilung für Elektronenoptik der Siemens & Halske AG Berlin

Über neue magnetische Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope im Strahlspannungsbereich von 40 ... 220 kV

Teil I

Von E. Ruska (Berlin)

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1949

Wenngleich dieser Aufsatz die heutigen technischen Möglichkeiten auf dem Gebiete der Elektronenmikroskopie speziell für Deutschland, behandelt, haben wir ihn in der Kolloid-Zeitschrift aufgenommen, da das Elektronenmikroskop zu einem der wichtigsten Werkzeuge in der Hand des Kolloidforschers geworden ist.

Inhaltsangabe:

Übersicht über die Herstellung von Elektronenmikroskopen.

Über verschiedene Richtungen bei der Entwicklung von Elektronenmikroskopen.

Strahlengang und Dimensionierung neuer Geräte für 100 und 220 kV.

Konstruktive Ausführung der neuen 100 kV-Geräte von S. & H.

Übersicht über die Herstellung von Elektronenmikroskopen

Im Jahre 1931[1]) wurden die ersten mittels Elektronenlinsen vergrößerten Bilder durchstrahlter Objekte aufgenommen. Schon 1933[2]) konnten Aufnahmen erzielt werden, in denen das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops erreicht bzw. überschritten wurde. Das damals entwickelte magnetische Gerät mit Kondensor[3]) und besonderen Polschuhsystemen in den Vergrößerungslinsen[4]) wurde bei Siemens & Halske seit 1937 nach technischen Gesichtspunkten weiterentwickelt und seit Ende 1939 als serienmäßiges Gerät geliefert[5]). Das damals erzielte Auflösungsvermögen von 10 mμ konnte bis 1944 auf 2 mμ verbessert werden[6]). Während die Grundlagen der Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie überwiegend in Deutschland geschaffen wurden, wo auch die ersten Übermikroskope mit elektrostatischen Linsen entstanden[7]), haben in den seit der Lieferung der ersten Seriengeräte vergangenen 10 Jahren auch verschiedene ausländische Entwicklungsstellen den Bau von Elektronenmikroskopen aufgenommen und durch wertvolle Arbeiten gefördert. Außerhalb Deutschlands werden heute elektromagnetische Geräte in den USA (Radio Corporation of America), England (Metropolitan-Vickers und Plessey Company), Schweden (Schönander

[1]) M. Knoll und E. Ruska, Ann. Phys. **12**, 607—640 und 641—661 (1932).

[2]) E. Ruska, Z. Phys. **87**, 580—602 (1934); Forschg. u. Fortschr. **10**, 8 (1934).

[3]) M. Knoll und E. Ruska, Z. Phys. **78**, 318 bis 339 (1932).

[4]) B. v. Borries und E. Ruska, DRP 680284, angem.: 17.3.32, erteilt: 3.8.39.

[5]) B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens W. **17**, 99—106 (1938); Z. wiss. Mikr. **56**, 317—333 (1939); Naturwiss. **27**, 577—582 (1939); Siemens-Z. **20**, 217—227 (1940).

[6]) E. Ruska, Kolloid-Z. **107**, 2—16 (1944).

[7]) H. Mahl, Jahrb. AEG-Forschg. **7**, 43—5 (1940), (Sonderheft Übermikroskop); H. Börsch Jahrb. AEG-Forschg. **7**, 34—42 (1940), (Sonderheft Übermikroskop).

und Holland (Philips) sowie in den UdSSR (Siemens-Gerät) und elektrostatische Geräte in der Schweiz (Trüb-Täuber), in Frankreich (Compagnie Générale de T. S. F.) sowie in den USA (Farrand Optical Company of New York) gebaut. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Angaben über die handelsüblichen Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope zusammengestellt.

Von den bis 1944/5 in Deutschland von Siemens & Halske aufgestellten rund 40 magnetischen Elektronenmikroskopen wurden nach Kriegsende etwa 30, darunter alle in Berlin befindlichen Geräte, in andere Länder überführt und die in Berlin gelegene Entwicklungs- und Fertigungsstelle demontiert. Es konnten daher zunächst nur konstruktive Arbeiten wieder aufgenommen werden, bei denen wir bestrebt waren, die an den älteren Geräten gesammelten praktischen Erfahrungen auszuwerten. Wegen der Zeitverhältnisse konnten verschiedene schon vor Jahren entstandene Ideen erst jetzt bei lieferfähigen Geräten verwirklicht werden. In Anbetracht der besonders großen Schwierigkeiten und Hemmnisse, die sich dem Wiederaufbau in Berlin entgegenstellten, möchte der Verfasser seinen Mitarbeitern dafür danken, daß sie trotz mannigfaltiger zeitbedingter Entbehrungen unentwegt ihre ganze Kraft zur Bewältigung der gemeinsamen Aufgabe eingesetzt haben.

Über verschiedene Richtungen bei der Entwicklung von Elektronenmikroskopen

Die heute von zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Forschungsstätten betriebene Entwicklung von Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopen hat zu einer großen Mannigfaltigkeit von Mikroskopkonstruktionen geführt. Dies erklärt sich einerseits aus den verschiedenen beim Entwurf gestellten Anforderungen an die optischen und betrieblichen Leistungen, andererseits daraus, daß sich verschiedene physikalische und konstruktive Wege zur Erfüllung der gestellten Anforderungen darbieten. Nicht zuletzt ergeben sich auch dadurch verschiedene Lösungen, daß den einzelnen Entwicklungsstellen voneinander abweichende technische und wirtschaftliche Möglichkeiten zur Verfügung stehen, mit denen sie ein günstiges Kompromiß zwischen Fertigungsaufwand und Betriebsleistung der Geräte finden müssen und durch welche die spätere Überwachung und Instandhaltung der Geräte gewährleistet werden kann.

Der Wert eines Elektronenmikroskops für die Erforschung von Feinstrukturen hängt in erster Linie von seinen optischen Qualitäten ab, welche den Grad des Aufschlusses über eine untersuchte Struktur und den Bereich der untersuchbaren Strukturen bestimmen. Ein Gerät mit einem möglichst hohen Auflösungsvermögen und einem entsprechend hohen Vergrößerungsbereich sowie einer in weitem Umfang veränderlichen Elektronenbeschleunigungsspannung, von der die Durchstrahlung und Erwärmung des Objekts und der Kontrast bei der Darstellung der Objekteinzelheiten abhängt, wird besonders aufschlußreiche Ergebnisse in einem vielseitigen Arbeitsbereich ermöglichen, da mit ihm auch noch dickere Objektschichten bei hoher Auflösung untersucht werden können, ohne daß sie sich unzulässig erwärmen.

Der Arbeitsbereich des Elektronenmikroskops wird nicht nur durch die eben genannten Faktoren bestimmt, welche die Qualität des einzelnen Mikrogramms beeinflussen, sondern hängt auch noch von der Art und Zahl der mit dem Gerät durchführbaren optischen Untersuchungsverfahren ab. Genannt sei hier die Möglichkeit, außer den normalen Mikrogrammen im Hell- und Dunkelfeld auch stereoskopische[8]) und Beugungs-Aufnahmen[9]) zu erhalten oder die Objekte in einem größeren Temperaturbereich zu untersuchen. Auf gute betriebliche Eigenschaften wird man bei Geräten, deren Bau wegen ihrer hohen optischen Qualitäten ohnehin einen erheblichen Aufwand erfordert, ebenfalls besonderen Wert legen. Zu nennen sind hier in erster Linie zuverlässiges und rasches Arbeiten bei bequemer und einfacher Bedienung und Wartung.

Bei manchen Untersuchungen kann man mit geringerer Auflösung auskommen. So gehen z. B. in der Metallographie durch die bisher entwickelte präparative Technik der Oberflächennachbildung die äußersten Feinheiten der Originalobjekte ohnehin verloren. Für solche Arbeitsgebiete sind mit Rücksicht auf die Anschaffungskosten einfachere Geräte geringerer optischer Leistung erwünscht. Auch für derartige Geräte ist jedoch mit Rücksicht auf gute Aufhellung dickerer Abdruckfilme eine möglichst hohe Betriebsspannung wünschenswert. Hier lassen sich Fortschritte durch Ausbildung mag-

[8]) M. v. Ardenne, Naturwiss. **28**, 248—252 (1940).

[9]) E. Ruska, Wiss. Veröffentl. Siemens-W. (Werkstoff-Sonderheft), **1940**, 372—379.

netostatischer Linsen[10][11][12]) oder durch das schon früh angegebene Prinzip der kombinierten elektronen-lichtoptischen Vergrößerung[13]) erreichen.

Einige besondere optische oder betriebliche Anforderungen lassen sich nur durch Spezialkonstruktionen erfüllen, wie z. B. die Untersuchung dickerer Objekte mit sehr (z. B. über 200 kV) schnellen Elektronen[14])-[17]), die stereoskopische Beobachtung[18])-[20]) die kinematographische Verfolgung von Objektveränderungen[21]) oder etwa die Untersuchung von flüssigen Objekten unter Luftdruck. Bei solchen Geräten spielt die Frage des Aufwands eine weniger wichtige Rolle.

Bei der Wiederaufnahme unserer Entwicklungsarbeiten nach Kriegsende wurde von Anfang an die Entwicklung mehrerer Mikroskoptypen entsprechend den obigen Überlegungen begonnen. Da von den früher gebauten optisch leistungsfähigen und universellen Mikroskopen für 100 kV Strahlspannung nur noch vereinzelte Geräte in Deutschland verblieben waren, und wir auf diesem Gebiet über besonders umfangreiche Erfahrungen verfügten, entschieden wir uns dafür, an erster Stelle ein universelles 100 kV-Gerät als Nachfolger des bis Kriegsende gebauten Typs zu entwickeln. Die optische und elektrische Dimensionierung dieses Geräts wurde so getroffen, daß es sich bei Ersatz des Elektronenstrahlrohrs durch ein solches mit zwei Beschleunigungsstufen und durch einen entsprechend dimensionierten Hochspannungs- und Röntgenstrahlenschutz auch mit einer 220 kV-Anlage betreiben läßt. Ferner wurde unter teilweiser Verwendung gleicher Baueinheiten ein Gerät für 60 kV Strahlspannung entwickelt, das bei nur wenig verminderter optischer Leistung die Vielseitigkeit und die günstigen betrieblichen Eigenschaften des 100 kV-Geräts aufweist. Alle Geräte erhielten magnetische Linsen, da die Entwicklung im In- und Ausland bisher bestätigt hat, daß das magnetische Prinzip in optischer und betriebstechnischer Hinsicht sowie in seiner konstruktiven Durchbildbarkeit für einige Sonderaufgaben besonders geeignet ist. Das 60 kV-Gerät erhielt neben der elektromagnetischen Ausführung des Linsensatzes auch eine magnetostatische, für welche eine besondere Linsenstromquelle und Regelstromkreise entfallen. Die bisher von uns bevorzugte senkrechte Aufstellung der Mikroskopröhre haben wir beibehalten, da hierbei die Ausrichtung der Teilabschnitte der Mikroskopröhre, insbesondere auch eine mechanische Justierung des Bestrahlungsteils zum Abbildungsteil, am einfachsten ausgebildet werden kann und die Hantierungen beim Mikroskopieren und bei der Reinigung des Geräts besonders bequem vorgenommen werden können.

Strahlengang und Dimensionierung neuer Geräte für 100 und 220 kV

Optische und betriebliche Anforderungen

Die bei geeigneten Objekten und unter Berücksichtigung des kleinstmöglichen Öffnungsfehlers drehsymmetrischer Magnetfelder theoretisch erzielbare elektronenmikroskopische Bildauflösung beträgt weniger als $1 m\mu = 10^{-6}$ mm[22]). Praktisch wurden mit den früheren Siemensgeräten bei sorgfältigem Arbeiten mit geeigneten Objekten etwa $2 m\mu$ erreicht. Die förderliche Vergrößerung, die zum bequemen Erkennen der nur geringe Kontraste enthaltenden Objekteinzelheiten von $1 \ldots 2 m\mu$ Größe notwendig ist, beträgt mindestens 300 000 : 1 bzw. 150 000 : 1. Photographische Platten hoher Empfindlichkeit für schnelle Elektronen darf man nur etwa vierfach nachvergrößern, wenn man mit Sicherheit vermeiden will, daß die statistischen Kornanhäufungen auf der Platte im vergrößerten Bild Objekteinzelheiten vortäuschen, die im Elektronenbild nicht vorhanden sind[23]). Daraus ergibt sich, daß die maximale elektronenoptische Vergrößerung in einem für den Auflösungsbereich von $1 \ldots 2 m\mu$ dimensionierten Gerät etwa 80 000 bis 40 000 : 1 betragen muß.

[10]) B. v. Borries, E. Ruska, J. Krumm und H. O. Müller, Naturwiss. **28**, 350—351 (1940).
[11]) E. Kinder und A. Pendzich, Jahrb. AEG-Forschg. **7**, 23—26 (1940), (Sonderheft Übermikroskop).
[12]) B. v. Borries, Kolloid-Z. **114**, 3, 165 (1949).
[13]) M. Knoll und E. Ruska, vgl. [3]).
[14]) H. O. Müller und E. Ruska, Kolloid-Z. **95**, 21—25 (1941).
[15]) M. v. Ardenne, Z. Phys. **117**, 657—688 (1942).
[16]) V. K. Zworykin, J. Hillier und A. W. Vance, J. Appl. Phys. **12**, 738—742 (1941).
[17]) A. C. van Dorsten, W. J. Oosterkamp und J. B. Le Poole, Philips Techn. Rdsch. **9**, 193—202 (1947).
[18]) E. Kinder, Naturwiss. **33**, 367 (1946).
[19]) G. Möllenstedt und F. Heise, Optik **5**, 531—533 (1949).
[20]) R. Rühle, Optik **5**, 534—548 (1949).
[21]) M. v. Ardenne, Z. Phys. **120**, 397—412 (1943).
[22]) W. Glaser, Acta Physica Austriaca **3**, 38 bis 51 (1949); u. Oesterr. Ing. Archiv. **3**, 39—46 (1949).
[23]) B. v. Borries, Optik **3**, 321—377 u. 389 bis 412 (1948).

Die Bedienung des neuen Mikroskops sollte einfacher und bequemer als bei dem älteren Gerät gestaltet und es sollte die Sicherheit der Objektverschiebung und der elektrischen Einstellung von Objektbeleuchtung und Bildschärfe erhöht werden. Der Übergang zu anderen Vergrößerungsstufen und zu Beugungsaufnahmen sowie die Aufnahme von stereoskopischen Teilbildern und von Bildreihen sollte ohne Unterbrechung des Vakuums leicht möglich sein. Schließlich bestand auch der Wunsch nach einer konstruktiven Durchbildung, die durch einfache zusätzliche Teile auch die Aufnahme von Objektreaktionen und von Veränderungen der Objekte bei hohen Temperaturen sowie von Schrägbestrahlungsaufnahmen elektronenundurchlässiger Objekte ermöglichen sollte.

Unterteilung in Abbildungsstufen

Wenn man die aufgestellte Vergrößerungsforderung bei 100 kV Strahlspannung mit einer Konstruktion verwirklichen will, bei der die Mikroskopröhre noch eine für die Bedienung bequeme Länge behält, und bei der das Objektivpolschuhsystem nicht so kleine Abmessungen erhält, daß die Einbringung und Bewegung des Objekts wesentlich erschwert wird, ist es notwendig, von der bei den älteren Konstruktionen vorherrschenden zweistufigen auf eine dreistufige Vergrößerung überzugehen. Bei gleichbleibender Endvergrößerung kann dann selbst bei kleinerer Gesamtlänge aller Abbildungsstufen mit größerer Brennweite der Elektronenlinsen gearbeitet werden. Die größeren Brennweiten lassen einerseits eine Verminderung von Durchflutung und Leistungsaufnahme der Spulen und andererseits weitere Polschuhsysteme zu. Der letztere Umstand erleichtert die Einbringung und Bewegung des Objekts im Objektivpolschuhsystem und ermöglicht es, einen genügend großen Strahlenkegel für Beugungsaufnahmen in den Projekten freizuhalten[24]).

Bei der Festlegung der Länge der einzelnen Abbildungsstufen beginnt man mit der Endstufe. Ihre Länge ergibt sich aus der gewünschten Endbildgröße und dem Bildwinkel, innerhalb dessen noch keine merkliche Verzeichnung eintritt. Mit Rücksicht auf das gewählte Plattenformat von 6,5 · 9 m² sollte ein Endbildschirm von 10 cm Durchmesser verwendet werden. Nach den Erfahrungen mit unseren früheren Projektivsystemen war bei einem vollen Bildkegel von 1 : 4 bei maximaler Linsenbrechkraft praktisch keine Verzeichnung mehr zu beobachten. Mit Polschuhen von 1 mm lichtem Durchmesser ließen sich Brennweiten von 1 mm bei 100 kV bequem erreichen. Bei der mit 360 mm festgelegten Bildweite der Projektivstufe ergibt sich also in letzter Stufe eine 360fache maximale Vergrößerung. Um die Gesamtvergrößerung auf mindestens 10^5 steigern zu können, mußte das von den beiden ersten Vergrößerungsstufen gelieferte Zwischenbild einen Abbildungsmaßstab von etwa 300 : 1 aufweisen. Da aus weiter unten zu erörternden Gründen die Vergrößerungsregelung durch Auswechseln von Polschuhsystemen im Endprojektiv vorgenommen wurde, konnte auf eine Regelung des Abbildungsmaßstabs bei den beiden ersten Stufen verzichtet werden[25]). Die Abmessungen des Objektivsystems wurden von unseren erprobten früheren Objektiven[26]) übernommen. Der freie Durchmesser der Zwischenlinsenpolschuhe sollte so festgelegt werden, daß die am Objekt abgebeugten Strahlen durch die Zwischenlinse erst bei einem vollen Kegel von 7° begrenzt werden, wie er bei 100 kV Strahlspannung für die meisten Beugungsuntersuchungen ausreicht. Die kürzeste Abbildungslänge für eine gegebene Endvergrößerung und Stufenzahl ergibt sich bei gleichen Längen der einzelnen Abbildungsstufen, d. h. bei zwei Abbildungsstufen dann, wenn diese halb so lang wie die gesamte Abbildungslänge sind. Da aber das Maximum flach ist und die Brechkraft der zweiten Linse bei Annäherung an das Objektiv wegen des kleiner wählbaren Linsendurchmessers zunimmt, ist es möglich, die Anordnung so zu treffen, daß die erste Stufenlänge nur etwa $^1/_5$ der zweiten beträgt und die Länge der beiden ersten Stufen zusammen etwa 20 cm wird. Die Linsenfelder von Objektiv und Zwischenlinse können dann wegen ihres geringen Abstands leicht durch eine gemeinsame Wicklung erregt werden, wobei sie magnetisch gleichsinnig hintereinander geschaltet sind. Das etwa 300fache Zwischenbild zweiter Stufe wird auf einem Zwischenbildschirm sichtbar gemacht, so daß es zur Vergrößerungsbestimmung ausgemessen werden kann. Das ausgedehnte Zwischenbild erleichtert eine auf wenige Prozent genaue Vergrößerungsbe-

[24]) E. Ruska, DRPa S 149234 VIIIc 21 g vom 3. 3. 42.

[25]) E. Ruska, DRPa S 153750 VIIIc 21 g vom 15. 1. 43.

[26]) E. Ruska, Arch. Elektr. 38, 102—130 (1944).

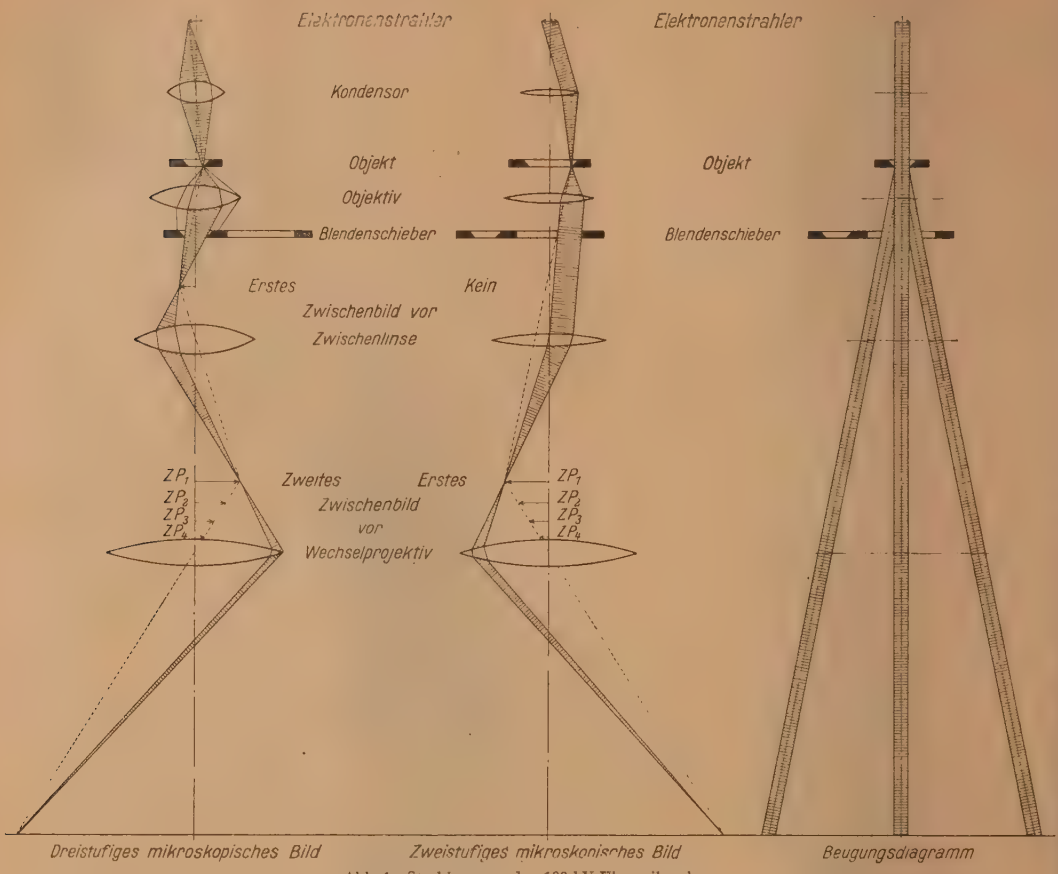


Abb. 1 Strahlengang des 100 kV-Übermikroskops

stimmung, die in vielen Fällen erwünscht ist. Ebenso erleichtert die gleichzeitige Sichtbarkeit des ganzen Objektfelds bei geringer Vergrößerung das Aufsuchen bestimmter Objektbereiche für die hohe Vergrößerung.

Die Linsenspulen wurden für eine Spannung von 64 V dimensioniert, wobei maximal eine Leistung von 250 Watt verbraucht wird, ohne daß die Wicklungen der wassergekühlten Spulen unzulässig erwärmt werden. Die maximale Vergrößerung beträgt beim 100 kV-Gerät 100 000 : 1, beim 220 kV-Gerät 40 000 : 1.

Einstellung verschiedener Vergrößerungen und Aufnahme von Beugungsbildern (Abb. 1)

Die Erfahrungen der mikroskopischen Praxis zeigten, daß es wünschenswert ist, die elektronenoptische Gesamtvergrößerung in weitem Umfang und ohne Betriebsunterbrechung verändern zu können. Bei einem Gerät, das hinter dem Objekt außer den beiden Vergrößerungslinsen, dem Objektiv und dem Projektiv, kein weiteres Hilfslinsenfeld enthält, ist dies in einwandfreier Weise nicht möglich. Eine Änderung der Objektivbrennweite in größerem Umfang erfordert einen axial verschiebbaren Objekttisch, dessen Konstruktion und Bau schwierig sind, da gleichzeitig hohe Anforderungen an eine stetige und spielfreie Querverschiebung gestellt werden. Überdies nimmt der Öffnungsfehler eines Objektivs mit der Brennweite zu, so daß die Auflösung der schwächer vergrößerten Bilder leidet. Es bleibt also die Projektivregelung, um die Endvergrößerung zu variieren. Hierbei muß man jedoch die Feldform des Projektivs verändern. Eine ausschließliche Verringerung der Feldstärke bei unveränderlicher Polschuh- (bzw. Elektroden-)form ergibt zwar eine größere Brennweite und damit eine kleinere Projektivvergrößerung, doch bewirkt dabei der Öffnungsfehler des Projektivs, daß die weiter von der Achse entfernten Bereiche des Zwischenbilds, die bei kleinerer Projektivvergrößerung auf dem Endbildschirm zur Ab

bildung gelangen, kissenförmig verzeichnet werden. Wegen der geringen Eintrittsapertur des von jedem Zwischenbildpunkt in das Projektiv eintretenden Strahlenbündels tritt dagegen keinerlei Unschärfe des Endbilds ein.

Wir hatten bereits früher aus diesen Gründen für die älteren zweistufigen Siemensgeräte ein Wechselprojektiv gebaut, das in einem Revolver vier verschieden weite Polschuhsysteme enthielt, die von außen wahlweise in den Strahlengang gedreht werden konnten. Eine solche Anordnung ergibt überdies bei Verwendung eines besonders weiten Polschuheinsatzes die Möglichkeit, Beugungsaufnahmen von dem mikroskopischen Objekt zu machen, ohne dabei, wie es vielfach geschieht, seine Lage im Gerät zu ändern oder eine zweite Aufnahmekamera vor dem Projektiv zu verwenden[27]).

Bei einem dreistufig vergrößernden Elektronenmikroskop kann man durch elektrische Regelung der Brennweite der mittleren Linse eine kontinuierliche Herabsetzung der Endvergrößerung in weitem Umfang erreichen[28]). Das von der Zwischenlinse mit variabler Brennweite entworfene Bild ist innerhalb des kleinen Bereichs, der vom Projektiv weitervergrößert wird, wegen des zugehörigen geringen Bildwinkels verzeichnungsfrei. Das Projektiv arbeitet nur in der Nähe seiner Minimalbrennweite, so daß in dieser Stufe ebenfalls keine Verzeichnung eintritt. Man kann bei dieser Anordnung noch einen zweiten geringeren Vergrößerungsbereich erhalten, wenn man Objektiv und Zwischenlinse nur so schwach erregt, daß kein reelles Bild vor der Zwischenlinse zustandekommt, sondern daß Objektiv und Zwischenlinse zusammen ein nur schwach vergrößertes Zwischenbild vor dem Projektiv erzeugen.

Die beim Philips-Elektronenmikroskop verwirklichte dreistufige Abbildung mit regelbarer Mittellinse hat den Vorteil, daß das Endbild immer sichtbar bleibt. Es ist bei dieser Anordnung auch möglich, vom Objekt in seiner Normallage ein Beugungsbild auf der Endbildkamera zu erzeugen, wenn man durch Brechkraftregelung dieser oder einer weiteren zwischen Objektiv und Regellinse liegenden Zwischenlinse, der „Beugungslinse", das hinter dem Objektiv entstehende Beugungsbild des Objekts in der Gegenstandsebene des Endprojektivs abbildet, so daß es durch letzteres stark vergrößert auf dem Endbildschirm erscheint. Dabei ist es möglich, nur die von einem gewünschten Objektausschnitt abgebeugten Strahlen in das Beugungsdiagramm zu bekommen, wenn man in der Bildebene des Objektivs eine Blende anordnet[29]). Diese Blende begrenzt einerseits bei dreistufiger Abbildung den im Endbild sichtbaren Objektbereich und läßt daher andererseits, wenn die schwach erregte Zwischenlinse in der Beugungsanordnung benutzt wird, nur diejenigen am Objekt gebeugten Strahlen zum Endbildschirm gelangen, die dem vorher abgebildeten Objektbereich entstammen. Bei einer Verkleinerung der Blende verringert sich mit dem Objektbereich zugleich die Apertur und damit die Helligkeit des Beugungsbilds. Dagegen wird die Größe des Beugungsbilds, d. h. der erfaßte Winkelbereich, nur durch die Aperturblende des Objektivs begrenzt. Ein Nachteil dieser kombinierten Mikroskopier- und Beugungsanordnung besteht darin, daß die am Objekt gebeugten Strahlenbündel bis zu ihrem Eintreffen auf dem Endbildschirm hintereinander drei Linsenfelder durchlaufen müssen, deren Öffnungsfehler eine Abweichung der Beugungsreflexe von der allein durch den Beugungsvorgang beeinflußten Lage bewirken. Bei der genauen quantitativen Auswertung solcher Beugungsbilder muß daher die Verzeichnung durch die drei Linsenfelder berücksichtigt werden. Um die Größe des in der hinteren Brennebene des Objektivs entstehenden Beugungsbilds nicht zu begrenzen, darf der Durchmesser der Aperturblende nicht einige Hundertstel mm betragen, wie es zur Erzielung eines guten Bildkontrasts notwendig ist, sondern man muß Blenden von etwa 10mal größerem Durchmesser verwenden. Falls man die damit verbundene Kontrastminderung nicht in Kauf nehmen will, muß man eine Anordnung wählen, bei der eine enge Aperturblende unter Vakuum in den Strahlengang eingerückt werden kann.

Das neue 100 kV-Gerät von Siemens wurde einerseits mit Rücksicht auf hohe maximale Vergrößerung bei kurzer Rohrlänge dreistufig, andererseits mit Revolverprojektiv ausgebildet, um sowohl die Vergrößerung stufenweise herabsetzen zu kön-

[27]) E. Ruska, vgl. [6]); DRPa S 142272 VIIIc 1 g vom 14. 9. 40; DRPa S 154503 VIIIc 21 g vom 6. 3. 43.

[28]) J. B. Le Poole, Philips Techn. Rdsch. **9**, 43—46 (1947); Philips Techn. Rdsch. **9**, 180 (1947).

[29]) H. Börsch, Ann. Phys., 5. Folge, **26**, 631 bis 644 (1936); Ann. Phys., 5. Folge, **27**, 75—80 (1936).

nen, als auch um für die am Objekt abgebeugten Strahlen einen freien Durchgang zum Endbildschirm zu ermöglichen. Bei Beugungsuntersuchungen werden alle Vergrößerungslinsen hinter dem Objekt ausgeschaltet, so daß die Aufnahmen ohne Korrektur quantitativ auszuwerten sind, da die am Objekt gebeugten Strahlen keine Linsenfelder mehr durchlaufen müssen. Der höhere mechanische Aufwand dieser Anordnung bringt indessen außer den bereits besprochenen Vorteilen bei Beugungsaufnahmen noch einige weitere mit sich. Die verschieden hoch vergrößerten Endbilder werden durch das Wechselprojektiv kaum gegeneinander verdreht, da bei jeder Vergrößerungsstufe im Projektiv annähernd dieselbe magnetische Erregung zur Abbildung benutzt wird. Bei Regelung der mittleren Vergrößerungsstufe verdreht sich das Endbild dagegen erheblich, falls man die Mittellinse nicht in zwei gemeinsam geregelte, magnetisch gegeneinander geschaltete Teillinsen gleicher Brechkraft auflöst, wobei man diese Doppellinse ein- oder zweistufig vergrößern lassen kann. Ferner ist bei der von uns gewählten Anordnung beim Übergang auf eine andere Vergrößerung nur eine sehr geringe bzw. überhaupt keine Nachregelung der Bildschärfe durch das Objektiv erforderlich. Die Schärfe des Endbilds leidet beim Polschuhwechsel deshalb so wenig, weil die Strahlapertur in der Gegenstandsebene des Wechselprojektivs infolge der relativ hohen zweistufigen Vorvergrößerung schon sehr klein ist. Die Zwischenbildebene läßt sich schon durch geringe Stromänderungen in die nur wenig auseinanderliegenden Gegenstandsebenen der verschiedenen Projektivpolschuhsysteme bringen. Die einzelnen Polschuheinsätze in der Wechseltrommel können aber auch so dimensioniert werden, daß ihre zum Endbild gehörenden Gegenstandsebenen zusammenfallen, und damit die Scharfstellung des Endbilds beim Vergrößerungswechsel praktisch aufrecht erhalten bleibt. Bei Regelung der mittleren Vergrößerungsstufe muß der Ort des ersten Zwischenbildes verschoben und daher das Objektiv stärker nachgeregelt werden.

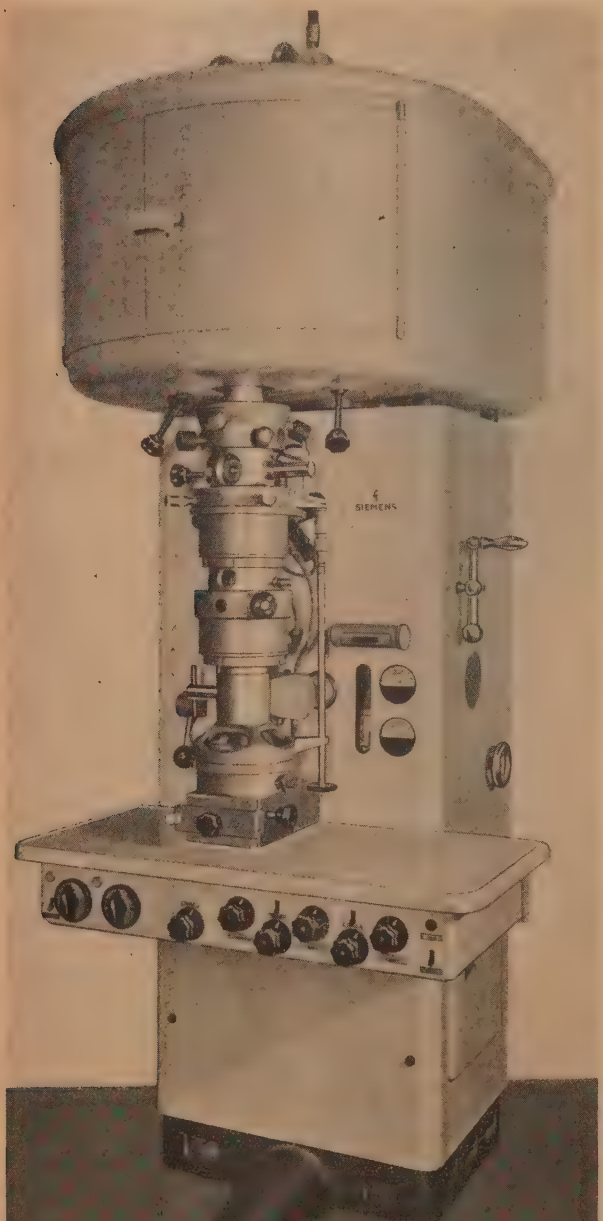


Abb. 2 Vorderansicht des 100 kV-Übermikroskops

Konstruktive Ausführung der neuen 100 kV Geräte von Siemens[30])

Aufbau des Gesamtgeräts
(Abbildung 2—4)

Die Hauptteile des Geräts, wie Mikroskopröhre, Hochvakuumpumpe, elektrische Bedienungstafel und die Hochspannung führenden Teile, sind durch ein gemeinsame

[30]) Die konstruktiven Arbeiten wurden von den Herren A. Asmus, M. Eisfeldt, F. Kolwitz, A. Mohr und W. Schomburg durchgeführt, denen der Verfasser für verständnisvolle Mitarbeit und vielfache Anregungen danken möchte.

Hohlstativ organisch zusammengefaßt, das aus einem Standgehäuse mit Tischanbau und einer Abschirmwanne mit Batteriekasten besteht.

Das Standgehäuse hat ein schrankartiges Aussehen. Seine Rückseite kann durch eine leicht entfernbare Blechabdeckung geöffnet werden. Es enthält die Hochvakuumpumpe, einen Vorvakuumbehälter, die Einrichtung zur Kühlung mit flüssiger Luft und die Anzeigegeräte für das Vakuum, einen Hebelschalter für die Hochspannung, Meßinstrumente für Strahlstrom und Endbildhelligkeit und eine Vorrichtung zum Abheben und Ausschwenken der oberen Teile der Mikroskopröhre, sowie zwei kleine Schränke für Werkzeug und Zubehörteile.

Auf der Vorderseite des mit einem Fuß versehenen Gehäuses ist ein Tisch angebaut, der die Mikroskopröhre trägt. Diese ist senkrecht und unverkleidet angeordnet und daher von allen Seiten bequem zugänglich. Die Abschnitte der Mikroskopröhre sind unter Zwischenlage von Gummidichtungen durch Überwurfmuttern miteinander verschraubt. Der Tisch ist nach einem Vorschlag von H. Ruska[31]) so dimensioniert, daß dem vor dem Gerät sitzenden Beobachter rechts neben der Mikroskopröhre ein genügender Arbeitsplatz zur Verfügung steht, und zwei weitere Beobachter auf der rechten und linken Tischseite Platz finden. Das Endbild kann von allen drei Beobachtern durch große binokulare Fenster im Projektivtubus betrachtet werden. Die Fenster sind auf der Innenseite leitend gemacht, um ihre Aufladung durch Streuelektronen und damit Deformationen und Unruhe des Endbilds zu verhindern. Infolge hinreichender Dimensionierung der Wandstärken der Mikroskopröhre werden die in der Röhre erzeugten Röntgenstrahlen beim Austritt aus der Röhre so weit geschwächt, daß für den Mikroskopierenden auch bei achtstündiger normaler Arbeit am Gerät die tägliche Toleranzdosis (0,25 Röntgen) nicht erreicht wird. Die elektrischen Schalt- und Regelelemente sind in einem Kasten unter der Tischplatte vereinigt, der herunterklappbar angeordnet ist, damit sie bei Störungen leichter zugänglich sind. Die Sicherungen sind durch eine Klappe auf der linken Kastenseite leicht auszuwechseln.

Die über dem Gehäuse befindliche Abschirmwanne verhindert, daß die in ihr untergebrachten auf hohem negativen Potential befindlichen Teile versehentlich berührt werden können. Sie umschließt den Kathodenteil am oberen Ende der Mikroskopröhre und den von einem Stützisolator getragenen abgerundeten Kasten, in dem die Batterie für die Kathodenheizung und die zugehörigen Schalter, Regler und Meßgeräte untergebracht sind. Auf der Vorderseite besitzt die Wanne eine zweiflügelige Tür, um die Kathode und den Rohrisolator herausnehmen zu können. Durch eine Kurbel an der rechten Seite des Gehäuses wird über ein Kegelradgetriebe ein Arm angehoben, der

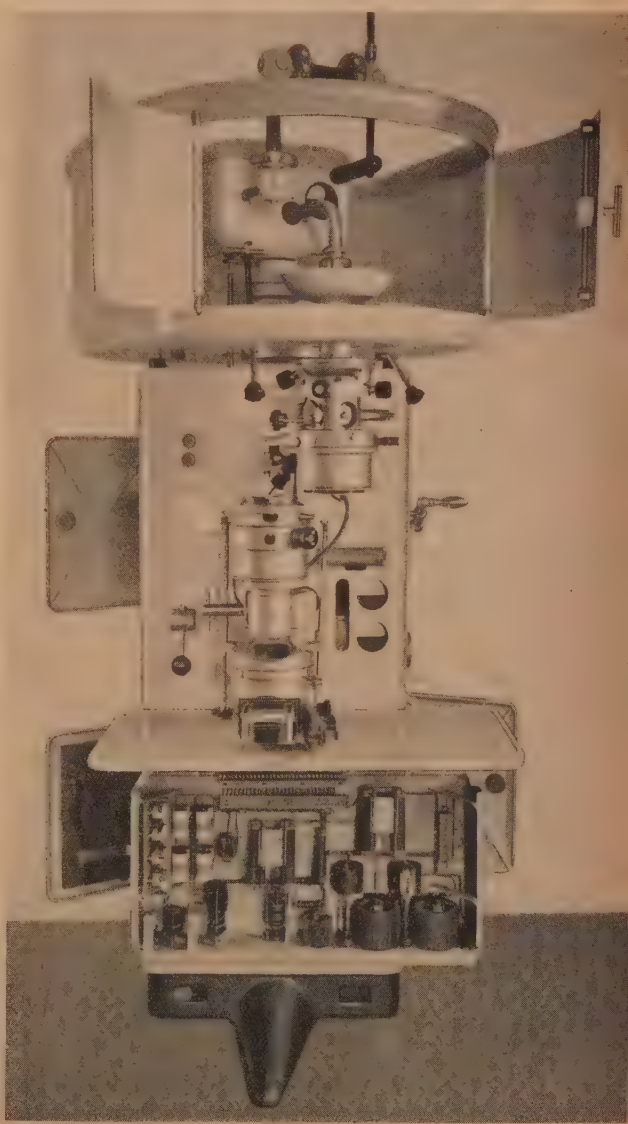


Abb. 3 100 kV-Übermikroskop: Mikroskopröhre ausgeschwenkt, Schaltkasten geöffnet

[31]) H. Ruska, DRPa S 160408 VIIIc 21 g vom 13. 7. 44.

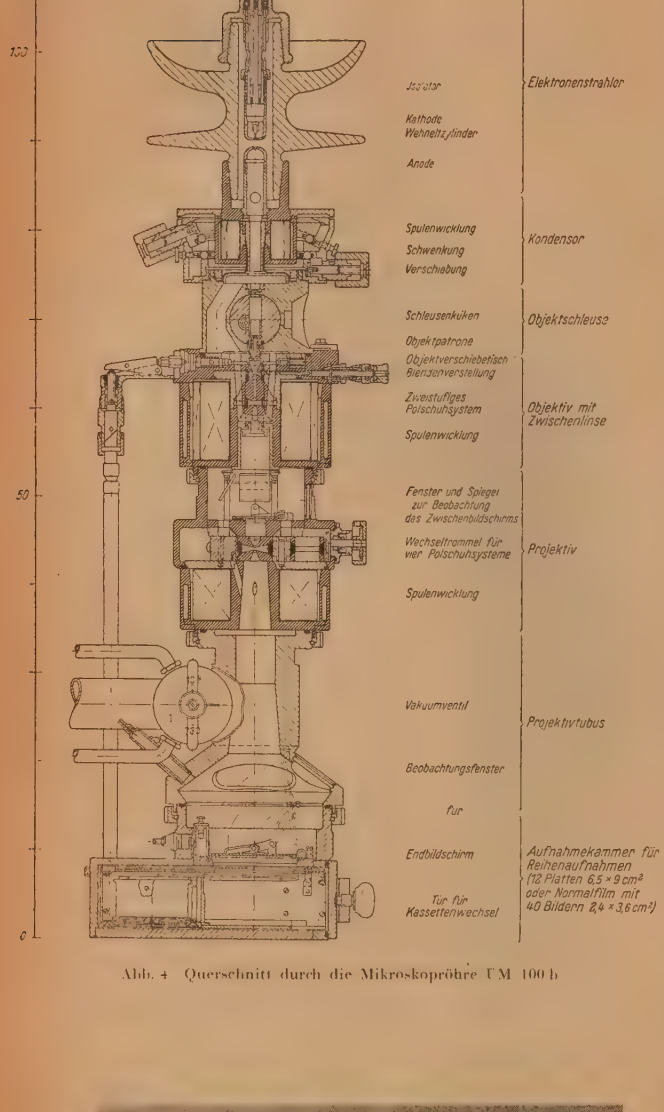


Abb. 4 Querschnitt durch die Mikroskopröhre UM 100 b

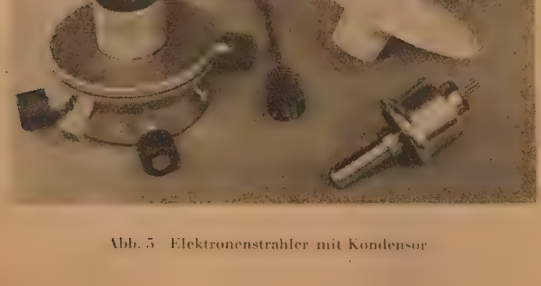


Abb. 5 Elektronenstrahler mit Kondensor

den Oberteil der Mikroskopröhre einschließlich des Objektivs zusammen mit der Abschirmwanne und dem Batteriekasten anhebt und seitlich ausschwenkt. Dadurch wird das Objektiv von unten und das Projektiv von oben zugänglich, so daß Polschuhsysteme, Blenden und Leuchtschirme rasch auszuwechseln sind. Ferner können Undichtigkeiten durch Aufkitten einer Abschlußscheibe auf die Reströhre leichter lokalisiert werden.

Elektronenstrahler (Abb. 5)

Der Elektronenstrahler besteht aus dem Kathodenträger, dem Kondensor mit Anodenrohr und einem diese beiden Teile zueinander zentrierenden vakuumdichten Röhrenisolator. Letzterer besteht aus glasiertem Hartporzellan oder Calit und hat die Form eines zur Erhöhung der äußeren Überschlagsspannung mit zwei tellerförmigen Querrippen versehenen, etwa 20 cm langen Rohrs von 40 mm lichtem Durchmesser. Um die Luftüberschlagsstrecke genügend lang zu halten, ist der obere Teller konkav ausgebildet. Die beiden Enden des Rohrisolators sind außen mit genau zueinander laufenden konischen Schliffen versehen, welche in Verbindung mit entsprechenden Gegenschliffen am Kathodenträger und Kondensor die genaue koaxiale Ausrichtung von Kathode und Wehnelt-Zylinder mit der Anode bewirken.

Die negative Hochspannungselektrode im Innern des Röhrenisolators besteht aus einem Rohr von etwa 20 mm Durchmesser, das an seinem unteren Ende eine abnehmbare, gut abgerundete, zentral durchbohrte Kappe trägt. Die Wehneltkappe wird auf das Rohr des Kathodenträgers aufgeschoben und mittels Überwurfmutter festgezogen. Die Heizzuleitungen sind durch eine Gummischeibe im Kathodenträger vakuumdicht nach außen geführt. Die innere Spannungsfestigkeit von über 100 kV wurde durch ein Anodenrohr erreicht, das ebenso wie die negative Elektrode in einer abschraubbaren gut abgerundeten Kappe endigt. Wehnelt- und Anodenkappe können zur Reinigung und Politurerneuerung leicht herausgenommen werden.

Die Glühkathode besteht aus einem haarnadelförmig gebogenen 0,12 mm starken thorierten Wolframdraht und ist mit zwei Durchführungsdrähten eines keramischen Sockels verschweißt. Dieser Zwischensockel ist auf einem Stecker zentrierbar befestigt. Wenn der Glühfaden durchgebrannt ist,

kann der Stecker nach Lösen der Wehneltkappe leicht vom Kathodenträger abgezogen und durch einen neuen Kathodenstecker ersetzt werden. Die Haarnadelkathoden werden bei der Herstellung unter Vakuum ausgeglüht, und dann wird der Zwischensockel unter dem Lichtmikroskop durch drei radiale Schrauben zum Stecker genau zentriert. Da der Kathodenstecker in der Wehneltkappe zentrisch zur Steuerbohrung gepaßt ist, sitzt die Spitze der Haarnadel koaxial zur Bohrung der Wehneltkappe, so daß sich der Strahl genügend genau nach der Achse des Beschleunigungssystems ausrichtet. Eine wesentliche Lagenänderung der Kathodenspitze durch die Erhitzung des Heizfadens im Betrieb tritt infolge des Vorglühens nicht mehr ein.

Kondensor mit kreuztischartiger Verschiebung und Schwenkung gegenüber dem Objektiv (Abb. 5)

Der Kondensor besteht aus einer konzentrischen gekapselten Spule ohne besonderes Polschuhsystem, da sein Magnetfeld nur die geringe Brechkraft zu erzeugen braucht, die erforderlich ist, um die Kathode in der Objektebene abzubilden. Der Spalt der Spulenkapselung unterteilt die Strecke Kathode-Objekt etwa im Verhältnis 1:1, so daß auf dem Objekt im Fall der Kathodenabbildung die Stromdichte im engsten Strahlquerschnitt (kurz hinter der Kathode) erzeugt werden kann. Diese ist bei einem Strahlstrom von 20 μA höher, als sie zu einem genügend hellen Bild des Objekts bei maximalem Abbildungsmaßstab von 100000:1 notwendig ist. Man kann daher, falls dies in besonderen Fällen erwünscht ist, eine sehr hohe Ionisierung und Erwärmung der Objekte erreichen.

Das Elektronenstrahlrohr ist starr mit der Kondensorspule zusammengebaut und bildet mit ihr und einem Verstellmechanismus zusammen den Bestrahlungsapparat (Abb. 5). Mittels der Verstelleinrichtungen kann der Bestrahlungsapparat jeweils nach zwei zueinander senkrechten Koordinaten in der zur Abbildungsachse des Mikroskops senkrechten Ebene verschoben und um das Objekt als Mittelpunkt geneigt werden. Die Führung der gegeneinander bewegten Geräteteile erfolgt durch einen Stahlring, der auf seiner Unterseite eben, auf seiner oberen Seite nach einer Kugelfläche geschliffen ist, deren Mittelpunkt mit der Objektlage auf der Mikroskopachse zusammenfällt. Zwischen diesem Stahlring und den beiden angrenzenden Geräteteilen liegt je ein Kugellagerring zur Erzielung leichter Beweglichkeit. Beide Bewegungen werden nach Art eines Kreuztisches durch zwei Paare von Einstellschrauben mit Gegenfedern bewirkt, die radial zur Mikroskopachse in einem mit dem Stahlring verbundenen Zylindermantel angeordnet sind. Die Einstellbolzen und Federhülsen sind an ihren inneren Enden mit kleinen Rollen versehen, welche den Druck auf die Kondensorspule bzw. die Objektschleuse übertragen. Die Abdichtung des beweglichen Bestrahlungsteils gegen das Mikroskop erfolgt durch eine Gummimanschette, die an ihren beiden Enden mit den beiden anschließenden Geräteteilen (dem Strahlrohr mit Kondensor und der Objektschleuse) durch Ringschrauben verbunden ist. Die Konstruktion gestattet in übersichtlicher Weise die genaue Ausrichtung des Strahls bei der Aufnahme von Hellfeldbildern sowie die Schrägstellung des Strahls, z. B. zur Aufnahme von Dunkelfeldbildern.

Küken-Objektschleuse (Abb. 6)

Abb. 5 zeigt die neue Form der von uns schon früher[32]) verwendeten Hahnkükenschleuse, die einen einfachen und raschen Objektwechsel gestattet. In dem Schleusenblock oberhalb des Objektivs ist das Schleusenküken mit waagerechter Achse eingesetzt. Es besitzt eine Querbohrung, die als Schleusenkammer für das Objekt dient. Durch einen im Schleusenküken gelagerten Trieb kann in der Querbohrung eine gezahnte Hülse verschoben werden, innerhalb der eine zur Aufnahme des Objekts dienende Patrone locker gelagert ist. Durch Drehen des Schleusenkükens, das mit einem Anschlag in beiden Richtungen verse-

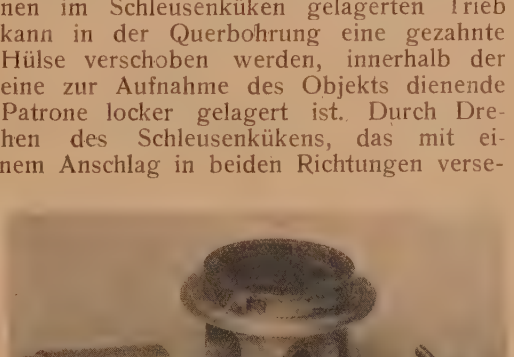


Abb. 6 Objektschleuse mit ausgebautem Schleusenküken

[32]) vgl. [5]).

hen ist, kann die Querbohrung in die Richtung der Mikroskopachse (Betriebsstellung) oder quer dazu (Einschleusstellung) gebracht werden. Durch eine Öffnung auf der Vorderseite des Schleusenblocks, die in der Einschleusstellung mit der Kükenbohrung übereinstimmt, wird die Objektpatrone mittels des Triebs herausgeschoben, so daß die Schraubfassung mit dem Objektträger von Hand ausgewechselt werden kann. Nachdem die Patrone wieder in das Schleusenküken zurückgeholt ist, wird letzteres in die Betriebsstellung gedreht und mittels des Triebs so weit nach unten gesenkt, bis sie in der konischen Bohrung des unter dem Schleusenküken liegenden Objektverschiebetischs festsitzt. Da der Triebknopf auf der linken (großen) Stirnfläche, der Knebel für die Kükendrehung auf der rechten (kleinen) Stirnfläche des Schleusenkükens angeordnet ist, läßt sich die Schleuse besonders bequem und schnell beidhändig bedienen. Infolge des kleinen Schleusenvolumens kann das Objekt unmittelbar in das Hochvakuum eingeschleust werden. Eine vakuummäßige Fehlbedienung der Schleusen ist unmöglich. Die Unterbrechung der Bildbeobachtung durch den Objektwechsel erfordert nur eine Minute. Der Schleusenkörper ist durch drei Spannklauen fest mit dem Objektiv verbunden.

Meßkreuztisch zur Objektverschiebung mit Objektkippung für Stereobilder; Objektiv mit zentrierter Eingangsblende sowie zentrier- und ausrückbarer Aperturblende; Zwischenprojektiv (Abb. 7)

Bei den neuen Geräten wurde eine sehr präzise Objektverschiebung erreicht, die unempfindlich gegen Erschütterungen ist und ohne Totgang und Seitenabweichung arbeitet. Die Objektblendenfassung wird fest mit der konisch ausgebildeten Objektpatrone verschraubt, die mittels des Triebs im Schleusenküken in die konische Bohrung des Objektkreuztisches fest eingedrückt wird. Der Objektverschiebetisch ist mit dem Objektiv vereinigt und wird durch zwei Schraubenfedern auf dessen Vorderseite angedrückt, um durch Reibung Schwingungen des Objektträgers gegenüber dem Objektiv zu verhindern. Die Verstellung des Objekttisches erfolgt durch zwei senkrechte, zu beiden Seiten hinter der Mikroskopröhre angeordnete Drehsäulen, die über Kniehebel die im Objektivgehäuse vakuumdicht gelagerten Verstellbolzen verschieben. Für beide Bewegungsrichtungen sind je zwei Gegen-

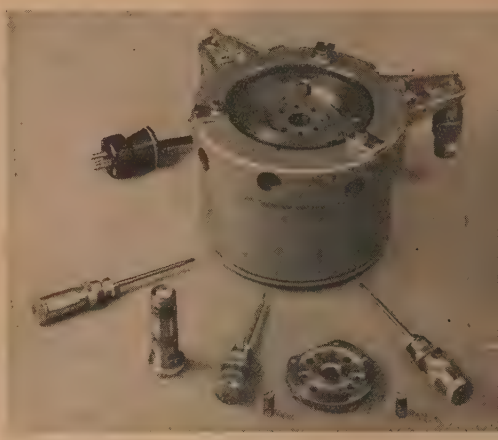


Abb. 7 Objektiv mit ausgebautem Objektverschiebetisch, Polschuhsystem und Blendenverstellungen

federn vorgesehen. Eine um die Verstel bolzen liegende Schraubenfeder preßt de Bolzen entgegen dem Vakuumdruck gege den Kniehebel. Eine zweite auf der gege überliegenden Seite des Kreuztisches wi kende Schraubenfeder, die in einer Verschi behülse liegt, preßt nur noch den Tis selbst gegen den Verstellbolzen. Die Ve stellbolzen und Gegenfedern drücken üb kleine Rollen auf den Tisch, um eine leic tere Beweglichkeit des Tisches gegenüb den Einstellorganen zu erzielen. Um de Tisch genau in beiden Koordinaten zu füh ren, besitzt das eine der beiden Tischrück stellglieder ein Querstück, das mit seine beiden Enden auf je eine im Tisch gelager Rolle drückt und zur Geradführung dien Die Verschiebung des Kreuztisches kann jeder Richtung durch an den Drehsäulen a gebrachte mikrometerartige Teilungen (a iale und Trommel-Teilung) gemessen we den. Ein Intervall auf der Trommel ($\sim$2mm entspricht gerade einer Objektverschiebun von 1 μ. Durch Einstellschrauben auf de Druckbolzen kann die zentrierte Lage d Objektblende im Mikroskop und die Nul stellung der Mikrometerablesung in Übe einstimmung gebracht werden.

Zur Aufnahme stereoskopische Teilbilder[33]) wird die Objektpatron gegen eine Stereopatrone ausgetauscht, i der die Objektträgerfassung unter Vakuu um $\pm 5^0$ gegen die Normallage gekippt we den kann, wobei die Kippachse durch d Objektebene verläuft. Die Kippung wir durch einen in das Objektiv eingesetzte

[33]) vgl. [8]).

in radialer Richtung verstellbaren Trieb bewirkt, der die Objektverschiebung nicht behindert.

Um von empfindlichen Objekten Abschattungsaufnahmen[34]) zu machen, wird eine weitere Spezialpatrone verwendet, die eine seitliche Bohrung für die Abschattschneide besitzt. Die Schneide wird durch einen Grob- und Feintrieb betätigt, der anstelle des Stereotriebs in das Objektiv eingesetzt wird. Durch den Grobtrieb wird die Schneide durch die Bohrung der Abschattpatrone ein- und ausgeführt, um den Objektwechsel zu ermöglichen. Durch den Feintrieb wird die Abschattung des zu schonenden Objektbereichs und die Freigabe zur Aufnahme bewirkt, um so die geringstmögliche Dosisbelastung für den aufgenommenen Objektbereich zu erhalten.

Eine dritte Spezialpatrone dient zur Einbringung von kompakten Objekten, deren Oberflächen mittels Beugungsaufnahmen nach dem Reflexionsverfahren untersucht werden sollen. Es können Objektproben bis zur Abmessung 10 × 5 × 2 mm durch eine Schraube so in die Patrone eingespannt werden, daß die zu untersuchende Oberfläche vom Format 5 × 5 mm parallel zur optischen Achse des Mikroskops liegt. Durch Neigen des Bestrahlungsapparats kann der flache Einfallswinkel zwischen Strahl und Objektoberfläche eingestellt werden. Der bei diesen Untersuchungen nicht benötigte Objektivpolschuh wird herausgenommen, um Platz für das breitere Ende der Spezialpatrone zu schaffen.

Zur Erzielung der vorstehend begründeten Dreistufigkeit des Mikroskops wurde das Objektiv konstruktiv mit der Zwischenlinse vereinigt, wobei die beiden Linsenfelder durch eine gemeinsame Wicklung erregt werden. Der Weicheisenkern der Spulenkapselung besitzt daher zur Erzeugung der beiden Linsenfelder zwei Spalten, die so dimensioniert sind, daß bei eingebautem Polschuhsystem am Objektivspalt etwa $^4/_7$, am Spalt der Zwischenlinse etwa $^3/_7$ der Gesamtdurchflutung in der Wicklung, d. h. der magnetischen Spannung, zur Wirkung kommen[35]). Die Feldrichtung in beiden Polschuhsystemen ist gleichsinnig. Das ebenfalls zweistufige konische Polschuhsystem wird von unten, d. i. von der Zwischenlinse her, eingesetzt und besteht aus drei miteinander durch unmagnetische Zwischenringe verschraubten Polschuhen. Das Linsensystem entwirft auf dem 163 mm vom Objekt entfernten Zwischenbildleuchtschirm vor dem Projektiv ein Bild des Objekts, das bei starker Spulendurchflutung (zweistufige Abbildung) 350fach, bei schwacher Durchflutung (einstufige Abbildung) 7fach vergrößert ist.

Im Spalt des Objektivsystems liegt ein flacher Schieber, der sowohl die Aperturblende für mikroskopische Aufnahmen als auch eine den Beugungskegel durchlassende Blende von größerem Durchmesser enthält. Am äußeren Umfang der Objektiveinheit sind, um 90° gegeneinander versetzt, zwei in radialer Richtung verstellbare Feintriebe eingesetzt, von denen der eine noch zusätzlich eine Grobbewegung ausführen kann, so daß durch den Schieber sowohl die Aperturblende zur optischen Achse zentriert werden, als auch die größere Blende für Beugungsaufnahmen anstelle der Aperturblende in den Strahlengang gebracht werden kann. Der Blendenschieber wird durch im Objektivspalt liegende Federn in Richtung auf die Verstellspindeln gedrückt, die ihn am äußeren Umfang des konischen Polschuhsystems berühren. Beim Ausbau des Polschuhsystems zur Reinigung der Aperturblende brauchen daher die Blendenverstellungen nicht ausgebaut, sondern nur zurückgezogen zu werden. Eine von der eben beschriebenen Ausführung abweichende Anordnung wurde entwickelt, um die Aperturblende ohne Ausbau des Polschuhsystems herausnehmen zu können. Hierbei sitzt die Blende auf dem Ende einer Verstellspindel, die bis in das Polschuhsystem hereinragt, und wird zur Reinigung durch Abschrauben der Verstelleinrichtung zusammen mit dieser aus dem Mikroskop herausgenommen.

Um stigmatische Abbildungen zu erhalten, hat es sich bewährt, unmittelbar hinter dem Objekt eine zum Objektiv zentrierte Eintrittsblende einzuordnen. Dadurch läßt sich vermeiden, daß das abbildende Strahlenbündel exzentrisch oder schief zur Achse in das Objektivfeld eintritt. Bei schiefem Strahleintritt würde der Öffnungsfehler des Objektivs eine unterschiedliche Schnittweite für sagittale und meridionale Strahlenbüschel zur Folge haben, wodurch sich auch bei völlig drehsymmetrischem Objektivfeld astigmatische Bilder ergeben würden. Um sicher zu sein, daß der Strahl achsenparallel durch die Eintrittsblende fällt, kann der Bestrahlungsteil bei eingeschalteter Kondensor-

[34]) vgl. [11]).

[35]) Für die Berechnung der magnetischen Linsen ist der Verfasser Herrn Dr.-Ing. O. Wolff zu Dank verpflichtet.

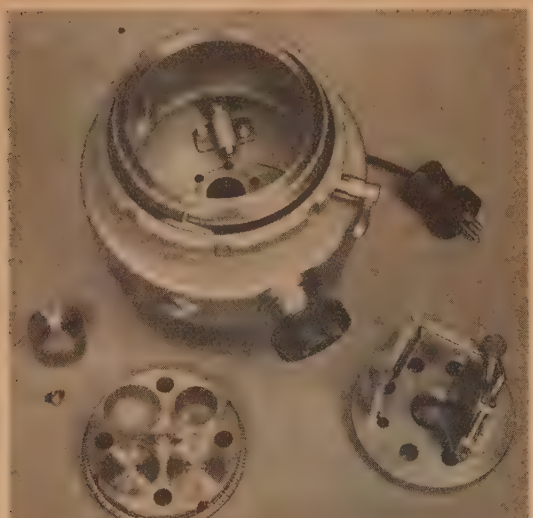


Abb. 8 Projektiv mit herausgenommener Jochplatte mit Zwischenbildschirm und ausgebauter Wechseltrommel für Polschuhsysteme

linse aber ausgeschalteter Objektivlinse mechanisch so eingestellt werden, daß der Strahl durch das Loch im Zwischenbildschirm auf eine Mittenmarkierung des Endbildschirms fällt.

Mehrfachprojektiv mit Wechseltrommel für vier Polschuhsysteme und Klappschirm für Zwischenbild (Abb. 8)

Das Mehrfachprojektiv besteht aus einem Spulengehäuse, welches über der Wicklung eine exzentrisch zum Strahl sitzende, von einem Zahnkranz umgebene Trommel mit vier Polschuhsystemen verschiedener Brennweite enthält, die von außen über ein Kegelrad gedreht werden kann. Über der Trommel liegt ein Eisenteller, der den magnetischen Fluß von dem jeweils im Strahlengang befindlichen Polschuhsystem nach dem eisernen Spulengehäuse leitet. Die Polschuhe sind mit eingeschraubten fest zentrierten Gesichtsfeldblenden solcher Größe versehen, daß der Endbildschirm voll ausgeleuchtet wird. Eine auf den äußeren Trommelumfang wirkende Raste sorgt dafür, daß man diejenigen Lagen der Trommel fühlt, bei denen die Polschuhsysteme zur Mikroskopachse zentriert sind. Durch ein rundes Fenster im Spulengehäuse kann das wirksame Polschuhsystem an einer auf dem Trommelumfang angebrachten Leuchtmarkierung erkannt werden, so daß man die gewünschte Vergrößerung einstellen kann.

Es lassen sich auf dem Endbildschirm bzw. der photographischen Platte im gesamten Strahlspannungsbereich von 40 .. 100 kV die folgenden elektronenoptischen Vergrößerungen einstellen:

Projektiv-erregung	Polschuh-system	Vergrößerungsbereiche einstufig	zweistufig
ausgeschaltet	1	28	1400
		zweistufig	dreistufig
eingeschaltet	1	100 ... 200	5000 ... 10000
„	2	200 ... 500	10000 ... 25000
„	3	500 ... 1000	25000 ... 50000
„	4	1000 ... 2000	50000 ... 100000

Die dem in der Mikroskopachse befindlichen Polschuhsystem benachbarten Polschuhe bewirken eine Unsymmetrie des Streufeldes im Projektiv, das sich bei dem weitesten Polschuhsystem in einer Bildverschiebung auf dem Endleuchtschirm bemerkbar macht. Der Streufluß wurde daher durch Anbringung einer entzerrenden Weicheisenmasse symmetriert.

Der Eisenteller, der leicht aus dem Spulengehäuse herausgenommen werden kann, trägt einen aus dem Strahlengang herausklappbaren Zwischenbildschirm von 50 mm Durchmesser mit zentraler Bohrung und einer mm-Teilung sowie zwei ebene Oberflächenspiegel. Über diese Spiegel kann der Leuchtschirm durch zwei runde Fenster in der Vakuumwand des Spulengehäuses von dem vorn und links sitzenden Beobachter betrachtet werden. Im Stehen können die beiden Beobachter den Leuchtschirm unter einem kleineren Winkel zur Schirmfläche unmittelbar beobachten.

Bei mikroskopischen Aufnahmen dient der Zwischenbildschirm zum bequemeren Aussuchen des im Endbild zu beobachtenden Objektbereichs, wobei man mittels der mm-Teilung die Größe des Zwischenbildes zur genauen Vergrößerungsbestimmung ausmessen kann. Bei Beugungsuntersuchungen lassen sich auf dem Zwischenbildschirm besonders gut schwach ausgeprägte Beugungsbilder erkennen, da der ungebeugte Zentralstrahl durch die zentrale Schirmöffnung fällt, so daß keine Blendung eintritt. Das Beugungsbild ist in dem kleineren Abstand vom Objekt zudem kleiner und daher heller als im Endbild. Bei der Aufnahme von Beugungsbildern klappt man den Zwischenbildschirm aus dem Strahlengang, so daß der Beugungskegel durch das in den Strahlengang gerückte, weiteste Projektiv-Polschuhsystem auf den Endbildschirm gelangen kann

Abb. 9 Aufnahmekammer für Bildreihen

Abb. 10 Wechseleinrichtung für 12 Platten 6,5 × 9 cm²

Abb. 11 Normalfilmkassette für 36 Bilder 2,4 × 3,6 cm²

ufnahmekammer für Bildreihen mit Wechsel-nrichtung für 12 Plattenkassetten ($6\frac{1}{2} \times 9$ cm²) *zw. Normalfilmkassette; Belichtungsmesser*
Abb. 9, 10 und 11)

Für die neuen Geräte wurde eine Auf-ahmekammer entwickelt, um außer Einzel-ufnahmen rasch und bequem kürzere und ängere Bildreihen aufzunehmen. Solche Auf-ahmevorrichtungen sind besonders dann on Vorteil, wenn von Bild zu Bild völlig leiche Strahlverhältnisse und Objektaus-chnitte aufrechterhalten werden, oder wenn ngsame Änderungen der Objekte während der Bestrahlung verfolgt werden sollen. Zwischen zwei Aufnahmen kommt dabei keine Luft in das Gerät, so daß der Elektronenstrahl bestehen und alle sonstigen Einstellungen aufrechterhalten bleiben können. Die Kammer besteht aus einem quaderförmigen Vakuumgehäuse, das sich nach dem Projektivtubus zu als weites Rohr fortsetzt. Die Decke des flachen Gehäuses besitzt einen Ausschnitt, der zur Exposition von $6\frac{1}{2} \times 9$ cm²-Platten ausreicht. Darüber liegt eine Expositionsklappe mit eingelegtem Leuchtschirm von 10 cm Durchmesser zur Beobachtung des Endbildes.

Die Expositionsklappe kann durch einen im Rohransatz gelagerten Hebel von außen nach dem vorn sitzenden Beobachter zu aufgeklappt werden, so daß dieser Beobachter bei nur halb hochgeklapptem Leuchtschirm diesen unverkürzt vor sich sieht. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn man zur besseren Scharfstellung die fünffach vergrößernde Fernrohrlupe benutzt, die vor jedes der drei Beobachtungsfenster im Projektivtubus geschwenkt werden kann, weil dann das ganze Bildfeld der Lupe von 50 cm Durchmesser scharf erscheint.

Die Expositionsklappe besitzt an ihrem Umfang einen kleinen schräg nach oben gestellten Becher. Will man bei Beugungsaufnahmen das zentrale Maximum von der Aufnahme abhalten, so kann man die Klappe nur halb öffnen, so daß der Zentralstrahl in den Becher fällt.

Auf dem runden Leuchtschirm ist das rechteckige Platten- und Filmformat markiert, um den gewünschten Bildausschnitt bei der Aufnahme sicher zu erhalten. In der Schirmmitte befindet sich ein Loch von 0,5 mm Durchmesser, das von einem Markierungskreis von 60 mm umgeben ist. Das Loch dient zur Strahlausrichtung bei nicht eingeschalteten Vergrößerungslinsen. Bei Beugungsaufnahmen läßt man den nicht abgebeugten Strahl zur Vermeidung der Überblendung in das Loch fallen. Der Kreis dient zur Vergrößerungsbestimmung. Man verstellt den Objekttisch mittels einer der beiden Drehsäulen so, daß eine Bildeinzelheit vom Kreisumfang durch das Mittelloch auf die Gegenseite des Markierungskreises wandert, und liest die zugehörige Objektverstellung ε auf der in μ geteilten Trommel ab. Die Vergrößerung ergibt sich zu $\frac{60000\,\mu}{\varepsilon\,\mu}$. Diese einfache Vergrößerungsbestimmung ist besonders bei niedrigeren Vergrößerungen schon recht genau.

Die vordere Seite des Vakuumgehäuses ist durch eine flache gummigedichtete Tür abgeschlossen, durch welche entweder eine Wechseleinrichtung für zwölf Plattenkassetten 6,5 × 9 cm² oder eine Normalfilmkassette eingesetzt und zur Neufüllung entnommen werden kann.

Die Plattenwechseleinrichtung enthält zwei Stapelräume für je zwölf Kassetten, die mit ihrer schmalen Seite aneinandergrenzen, so daß der nicht exponierte Stapel im hinteren Gehäuseteil, der exponierte Stapel unter der Leuchtschirmklappe und unmittelbar hinter der vorderen Türöffnung liegt. Zur Aufnahme wird die oberste Kassette des Vorratsstapels nach vorn geschoben, wobei der Deckel in seiner ursprünglichen Lage bleibt, so daß die Platte unter die Expositionsklappe zu liegen kommt und durch Hochklappen des Leuchtschirms exponiert werden kann. Dann wird der Kassettendeckel ebenfalls nach vorne geschoben, so daß sich die Kassette wieder schließt. Dabei fällt sie nach unten in einen Sammelbehälter für exponierte Kassetten. Diese können nach Öffnen der Tür zur Entwicklung entnommen werden. Falls alle Kassetten exponiert sind und die Wechseleinrichtung frisch gefüllt werden soll, zieht man sie durch die Tür aus dem Vakuumgehäuse heraus, nimmt den Boden des Vorratsbehälters ab und legt zwölf frisch gefüllte Kassetten ein. Dann setzt man den mit einer federnden Grundplatte versehenen Boden wieder ein, so daß beim Betrieb der Wechseleinrichtung der Kassettenstapel immer um eine Kassette nach oben gedrückt wird, sowie die oberste Kassette weggeschoben ist. Die Verschiebung von Kassettendeckel und Kassette bewirken zwei Greiferpaare, die zu beiden Seiten der Wechseleinrichtung durch geschlossene Seilzüge angetrieben werden. Hierbei ist das Greiferpaar für die Kassette an dem oberen, das für den Deckel an dem unteren Seilabschnitt befestigt, so daß das Seilantriebsrad zuerst im Uhrzeigersinn und dann in entgegengesetzter Richtung gedreht werden muß, um einen Kassettenwechsel zu vollziehen. Nach der Exposition kann die auf dem Kassettendeckel aufgebrachte Kassettennummer durch die beiden Fenster im Projektivtubus abgelesen werden.

Die Photoeinrichtung für Normalkinofilm besteht aus einer Kleinbildkamera (Leica 1c ohne Optik), die leicht herausnehmbar auf einem Chassis befestigt ist. Dieses besitzt ein Rädervorgelege, das die Bewegung des Transportknopfs der Aufnahmekammer a die anstelle der Plattenwechseleinrichtu eingebaute Kleinbildkassette überträgt. Ei Rechtsdrehung des Transportknopfes b zum Anschlag bewirkt die Weiterbewegu des Filmes um eine Bildbreite und das Spa nen des Verschlusses, während eine Link drehung des Knopfes den Auslösehebel d Verschlusses betätigt. Die Belichtungsz ist von der Dauer der Linksdrehung a hängig. Vor der Aufnahme ist die Expos tionsklappe hochzuheben. Eine besonde durch den Auslösehebel gesteuerte Klap schützt den Verschluß vor ungewollter B strahlung. Die Bildzahl kann durch einen a Transportknopf angebrachten Skalenring a gelesen werden, da dieser bei jeder Fil weiterschaltung (1—$^1/_{40}$) Umdrehung mac Bei Verwendung einer normalen Patrone m 1,6 m langem Film können 36 Aufnahmen vo Format 24 × 36 mm² gemacht werden. D Einlegen und Herausnehmen des Filmes e folgt, wie bei der Leica üblich, bei Tage licht. Eine Sperre in der Leica verhinde Doppelbelichtungen und Leeraufnahmen.

Anstelle der Aufnahmekammer für Bil reihen kann das Mikroskop auch mit ein Schleuse für je eine Plattenkassette 6,5 9 cm² geliefert werden, deren Prinzip sch früher[36]) beschrieben wurde. Das Vakuu gehäuse dieser Schleuse wurde in sein äußeren Form der Aufnahmekammer f Bildreihen angepaßt, so daß beide Einric tungen miteinander ausgetauscht werd können. Ebenso ist die Expositionsklapp und ihre Betätigung in beiden Fällen ide tisch.

In beiden Aufnahmekammern ist na einem Vorschlag von B. v. Borries[3 eine einfache Einrichtung zur Messung d Expositionszeit eingebaut. Sie besteht a einem mit einer grünlichen Glasscheibe a gedeckten Kästchen, das eine Glühlamp enthält und so neben dem Leuchtschir aufgestellt ist, daß die Grünscheibe von de vorderen und linken Beobachter jewei unter dem gleichen Winkel wie der Leuch schirm gesehen wird. Die Lampe wird a gleiche Helligkeit mit der hellsten Stel des Leuchtschirms abgeglichen und der La penstrom an einem Instrument abgelese Aus ihm kann die Expositionszeit für d verschiedenen Plattensorten anhand ein Eichtabelle entnommen werden.

[36]) vgl. [5]).

[37]) B. v. Borries, DRPa S 159808 VIIIc 21 vom 25. 5. 44.

Erzeugung, Schaltung und Anzeige des Vakuums (Abb. 12)

Das Volumen der Mikroskopröhre wurde dem Strahlverlauf nach Möglichkeit angepaßt und dadurch auf etwas weniger als 1 l reduziert. Als Hochvakuumpumpe dient eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe, die auf ihrer Vorvakuumseite einen Pufferbehälter trägt, als Vorpumpe eine rotierende Ölkapselpumpe (Gasballastpumpe). Bei heißer Diffusionspumpe wird das Mikroskop in 3 Minuten auf das Betriebsvakuum von 10^{-4} mm Hg gebracht. Bei Störung des Kühlwasserdurchflusses wird die Pumpenheizung abgeschaltet und ein Klingelsignal ausgelöst. Durch ein auf der Rückseite der Mikroskopröhre am Projektivtubus befindliches Vakuumventil können alle notwendigen Vakuumschaltungen vom Platz des Beobachters aus vorgenommen werden:

1) Lufteinlaß, wobei Vor- und Hochvakuumleitung vom Mikroskop abgetrennt sind, (Markierung 760)
2) Evakuierung mittels Vorpumpe, wobei die Hochvakuumleitung vom Mikroskop abgetrennt ist, (Markierung 1)
3) Evakuierung mittels Diffusionspumpe, wobei diese durch die Vorpumpe evakuiert wird, (Markierung 10^{-4})
4) Dichtigkeitsprüfung, wobei Vor- und Hochvakuumleitung vom Mikroskop abgetrennt sind. (Markierung —)

Das Vakuumventil besteht aus einem Mehrwegehahn, der so durchgebildet ist, daß nirgends Luft längs des Schliffumfangs auf die Hochvakuumseite gelangen kann, sondern auf diesem Weg allenfalls in einen Raum dringen kann, der durch die Vorpumpe laufend evakuiert wird. Die unter Atmosphärendruck stehenden axialen Strecken des sorgfältig eingeschliffenen Kükens sind hinreichend groß, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die Hochvakuumleitung führt vom Vakuumventil nach hinten in das Standgehäuse und über eine Kühlfalle zur Diffusionspumpe, die an einer Traverse im Gehäuse angeschellt ist. Diese trägt auch den Fahrstuhl mit dem Devargefäß für die flüssige Luft. Er wird durch ein Handrad auf der rechten Gehäuseseite über Ritzel und Zahnstange bewegt und dabei in jeder Höhenlage durch eine Reibungskupplung festgehalten. Von der Vorpumpe, die in oder außerhalb des mikroskopischen Arbeitsraums aufgestellt werden kann, führt die Vorvakuumleitung über ein Absperrventil und ein verkürztes Quecksilbermanometer im Standgehäuse zum Va-

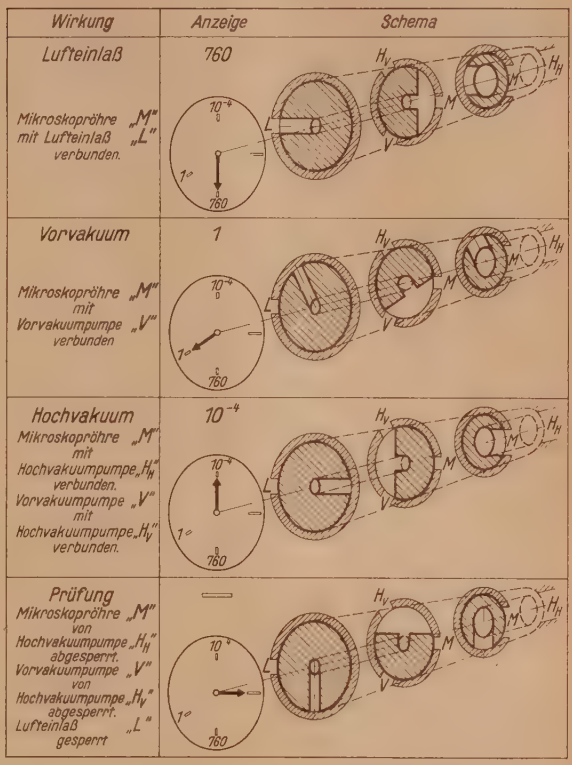


Abb. 12 Vakuumventil: Prinzipschaltung und Hahnküken

kuumventil der Mikroskopröhre und von dort weiter zum Vorvakuumbehälter der Endpumpe. Über das Absperrventil, das mit dem Schalter für den Antriebsmotor der Vorpumpe verbunden ist, kann die Vorpumpe ausgeschaltet und luftgefüllt werden. Zur Prüfung des Vakuums wird mittels Druckknopfs durch ein Hochfrequenzgerät in der Mikroskopröhre und in der Pumpleitung eine Gasentladung erzeugt. Das verkürzte Manometer (Vorvakuumanzeige) und die Gasentladungen in den Prüfröhrchen am Projektivtubus und an der Kühlfalle (Hochvakuumanzeige) werden durch ein Fenster in der rechten Vorderseite des Gehäuses beobachtet.

Zur Einsparung der flüssigen Luft kann auch eine dreistufige Öldiffusionspumpe mit einer zweistufigen Ölkapselpumpe (Gasballastpumpe) eingebaut werden, wobei die Kühlfalle und die Fahrstuhleinrichtung entfällt.

Elektrische Anlage

Die erforderliche hohe Konstanz der Elektronenbeschleunigungsspannung wird durch magnetische Spannungsgleichhaltung erzielt,

welche aus der nach Amplitude und Frequenz schwankenden Netzspannung eine konstante Eingangswechselspannung für den Hochspannungstransformator erzeugt. Ein solcher Gleichhalter besteht aus zwei Drosseln, von denen die eine (Querdrossel) hochgesättigt, die andere (Vordrossel) mit einem Luftspalt versehen ist, und aus einem Kondensator. Kleine Spannungsänderungen haben große Stromänderungen in der Querdrossel zur Folge, die noch dadurch wirksamer gemacht werden, daß der Kondensator den Blindstrom der Querdrossel zum großen Teil ausgleicht. Da diese Stromänderungen entsprechende Änderungen der Spannung an der Vordrossel bewirken, verursacht z. B. eine Vergrößerung der Netzspannung zwar eine wesentliche Vergrößerung der Spannung an der Vordrossel, aber nur eine kleine Spannungserhöhung an der gesättigten Querdrossel. Auch diese wird ausgeglichen, indem in einer besonderen Wicklung der Vordrossel eine entsprechende Gegenspannung induziert wird. Zwei magnetische Spannungsgleichhalter sind in Reihe geschaltet, wobei auf ein richtiges Verhältnis von induktiver zu Ohmscher Belastung bei beiden Reglern zu achten ist.

Aus der Arbeitsweise dieser magnetischen Regler ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der Netzfrequenz. Damit nicht beim Arbeiten an Netzen mit schwankender Frequenz die Konstanz der Betriebsspannung hierdurch wieder verlorengeht, enthält der Konstanthaltesatz eine Schaltung, welche die von den Frequenzänderungen herrührenden Schwankungen der Spannung wieder ausgleicht[38]). Sie besteht aus einer Kapazität und einer Selbstinduktion, die zusammen mit der Primärwicklung des Hochspannungstransformators eine Impedanz geben, welche mit steigender Frequenz steil abfällt. An einem Widerstand, über den der Anordnung der Strom zugeführt wird, entsteht so ein um so größerer Spannungsabfall, je höher die Frequenz und damit die Spannung ist, die der magnetische Regler liefert. Zum Ausgleich des an diesem Vorwiderstand entstehenden Spannungsverlustes liegt am Eingang des Frequenzentzerrers ein Spartransformator, der zugleich die für die Einstellung der vorgesehenen vier Strahlspannungen von 40, 60, 80 und 100 kV benötigten Anzapfungen trägt. Ihre Einstellung erfolgt durch einen Drehschalter links unter dem Mikroskoptisch.

[38]) Die Schaltung wurde von Herrn Dipl.-Ing. H. Everding entwickelt.

Die konstante Ausgangsspannung des Konstanthalters wird dem Transformator der Hochspannungseinrichtung zugeführt, dessen Sekundärwicklung in Spannungsverdoppelungsschaltung über zwei Hochvakuumventile (Glühkathodengleichrichter) zwei hintereinandergeschaltete Kondensatoren auflädt. Die noch verbleibende Welligkeit der Ladespannung wird durch eine aus weiteren Kondensatoren und zwischengeschalteten Widerständen bestehende Siebkette auf etwa 3 Volt geglättet.

Beim Einschalten der Hochspannungseinrichtung fließt ein gegenüber dem Dauerstrom (Strahlstrom) vielfach stärkerer Strom, der zum Aufladen der Siebkondensatoren aufgebracht werden muß. Dieser Einschaltstrom wird dem Hochspannungstransformator über ein Zeitrelais unter Umgehung des Spartransformators und des Vorwiderstands zugeführt, da sonst an letzterem ein zu großer Spannungsabfall auftreten würde, was ein langsames Hochkriechen der Arbeitsspannung zur Folge hätte. So baut sich die Hochspannung innerhalb zweier Sekunden auf, nach deren Ablauf das Zeitrelais anspricht und durch Freigabe des Vorwiderstandes den Frequenzentzerrer in Tätigkeit setzt.

Der Hochspannungstransformator, die beiden Glühventile mit ihren Heiztransformatoren und auch die Kondensatoren und Widerstände sind in einem ölgefüllten Gefäß untergebracht. Von diesem wird die konstante Gleichspannung durch ein mit einer geerdeten Metallumspinnung versehenes Kabel über einen Schutzwiderstand von 1 MegOhm dem Batteriekasten des Übermikroskops und von hier durch eine leicht bewegliche Schlauchleitung dem Kathodenteil (Wehneltzylinder) des Strahlrohrs zugeführt. Die Schlauchleitung enthält die beiden Heizleitungen für die Glühkatode. Die Änderung des Strahlstroms erfolgt ohne besondere Spannungsquelle durch einen regelbaren Hochohmwiderstand zwischen dem negativen mit dem Wehneltzylinder verbundenen Pol des Hochspannungsgleichrichters und dem Heizkreis der Kathode. An diesem Widerstand erzeugt der Emissionsstrom einen Spannungsabfall, so daß der Wehneltzylinder gegen die Kathode negativ wird. Bei Verminderung des Widerstandswerts steigt der Strahlstrom an, bis der Spannungsabfall den nur um wenige Volt geringeren Wert der Strom-Gitterspannungs-Kennlinie des Strahlrohrs erreicht hat.

An der Vorderseite der Abschirmwanne efinden sich rechts und links von der Miroskopröhre zwei im Sitzen bedienbare Drehknöpfe, die über Isolierwellen die im Batteriekasten angeordneten Schalter und Regler für die Kathodenheizung (rechts) und ur Strahlstromeinstellung (links) betätigen. Das ebenfalls im Batteriekasten angeordnete Voltmeter (Meßbereich 6 V) für die Heizpannung von etwa 3 V kann durch ein Fenter in der Abschirmwanne beobachtet werden. Das Meßgerät für den Strahlstrom von ...120 μA (Meßbereich des Geräts 150 A) ist auf der rechten Vorderseite des Stavgehäuses über dem Meßgerät zur Expositionszeitbestimmung angebracht.

Zum Schutz des Strommessers gegen Überast, z. B. bei Gasentladungen im Strahlrohr, chließt ein Überstromrelais das Instrument urz, dessen Beleuchtung dabei erlischt. Fließt ein solcher Überstrom während längeer Zeit, so sinkt die an der Kathode liegene Hochspannung ab. Um ihre rasche Wieerkehr zu erreichen, schaltet das Übertromrelais beim Ansprechen die Antriebsvicklung des zum Frequenzentzerrer gehöenden Zeitrelais ab, so daß dieses in seine Ausgangsstellung zurückläuft. Es läuft sooort nach Behebung des Kurzschlusses wieer an, so daß jeweils nach 2 Sekunden die Hochspannung ihren Endwert erreicht hat, nd die Frequenzentzerrung wieder wirksam st.

Da nach Ausschaltung des Hochspannungsleichrichters zunächst die Hochspannung m Gerät infolge der Aufladung der Glätungskondensatoren erhalten bleibt, muß der Kathodenteil und der mit ihm durch die chlauchleitung verbundene Batteriekasten esonders geerdet werden. Der Hebelschaler auf der linken Vorderseite des Gehäuses etätigt daher zugleich eine Erdungsstange. Beim Beginn der Einschaltbewegung, bevor ie Erdungsstange sich von dem Batteriesten löst, wird eine grüne Lampe ausnd ein rotes Warnlicht sowie die Ventilheizspannung eingeschaltet. Erst am Ende er Einschaltbewegung, wenn die Erdungsstange am weitesten vom Batteriekasten enternt ist, wird auch die Netzspannung auf en Hochspannungsgleichrichter geschaltet. Umgekehrt wird zu Beginn der Ausschaltbewegung zuerst die Netzspannung ausgechaltet und erst am Ende der Ausschaltbewegung, nachdem die Erdungsstange chon mit dem Batteriekasten den Kontakt ergestellt hat, wird die rote Warnlampe nd die Ventilheizung aus- und eine grüne Entwarnungslampe eingeschaltet. Mit dem Hebelschalter ist das Türschloß der Abschirmwanne mechanisch über einen Bowdenzug derart verriegelt, daß die Tür erst bei ausgeschaltetem Hebelschalter geöffnet werden kann. Ebenso kann bei offener Wannentür der Hebelschalter nicht eingeschaltet werden.

Die Linsenspulen werden aus einer 64 Volt-Batterie von 100 Ah Kapazität gespeist, die durch einen aus dem Wechselstromnetz betriebenen Gleichrichter geladen werden kann. Kondensor und Objektivspule besitzen zur stetigeren Einstellung von Helligkeit und Schärfe der Bilder außer der Grundwicklung noch eine Feinregelwirkung[39]), deren Amperewindungszahl etwa 10% derjenigen der Grundwicklung beträgt. Der Strom in den Wicklungen wird über Drehwiderstände bezw. Drehpotentiometer geregelt. Bei 100 kV und dreistufiger Abbildung beträgt die Leistung aller Spulen etwa 250 Watt. Ein Spulenkombinationsschalter mit den vier Schaltungen:

1. Alle Linsen ausgeschaltet (Beugungsgerät ohne Kondensor)
2. Kondensor eingeschaltet (Beugungsgerät mit Kondensor)
3. Kondensor und Objektiv mit Zwischenlinse eingeschaltet (Mikroskopvergrößerung 24 : 1 und 1200 : 1)
4. Alle Linsen eingeschaltet (Mikroskopvergrößerung von 50 : 1 bis 100 000 : 1)

gestattet den raschen Wechsel von ein- bzw. zweistufig zu zwei- bezw. dreistufig vergrößerungsspulen werden Ersatzwiderstände Übergang zu Beugungsdiagrammen verschiedener Apertur. Beim Ausschalten der Vergrößerungsspulen werden Ersatzwiderstände eingeschaltet, um den genauen Wert der Stromdurchflutung im Kondensor aufrechtzuerhalten.

Der Mikroskopierende empfindet die Leuchtschirmbilder am hellsten im verdunkelten Raum. Um seine Dunkeladaption nicht zu stören, sind Raum-, Mikroskoptisch- und Instrumentenbeleuchtung nur schwach gehalten. Für die Raumbeleuchtung ist am Gerät ein mit dem Türschalter des Mikroskopraumes korrespondierender Wechselschalter vorhanden, so daß der Beobachter eine ihn störende Einschaltung von anderer Seite rasch wieder aufheben kann.

[39]) R. Hackbarth, DRPa S 162640 VIIIc 21g vom 8. 3. 45.

Tabelle 1

Daten handelsüblicher Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope[1]

Land	Firma (Lieferbeginn)	Typ Jahr	Typ Bezeichnung	Elektronenbeschleunigung kV	Vergrößerungen der Elektronen-**Aufnahmen** bei höchster Strahlspannung	Lupe zur Leuchtschirmbetrachtung	Photograph. Aufnahme: Materialeinsatz	Photograph. Aufnahme: Bildformat zahl cm²	Abbildung: Linsenart	Abbildung: Stufenzahl	Strahllängen: Kathode..i. Endbildschirm cm	Strahllängen: Objekt .. Endbildschirm cm	Gerät-höhe cm
Deutschland	Siemens (1939)		(1939 ÜM 100)	55-70-85-100	300 ... 40000	4 x	1 Platte	6,5 · 9,0 1	magn.	2+K[2]	100	59	240
		1949	ÜM 100	40-60 80-100	25 ... 100000	5 x	12 Platten oder Normalfilm	6,5 · 9,0 12 2,4 · 3,6 36	magn.	3+K	82	55	216
			1950 ÜM 60	40-50-60	300 ... 30000	5 x	12 Platten oder Normalfilm	6,5 · 9,0 12 2,4 · 3,6 36	magn.	2	52	49	147 159
	AEG (1947)		(1947 EM 7)	50	1000-3000-10000	10 x	24 Platten	6,5 · 9,0 24	elektr.	3	—	—	—
		1949	EM 8	50	1500-5000-15000	20 x	24 Platten	6,5 · 9,0 24	elektr.	3	90	70	220
USA	RCA (1940)		(1940 EMB)	60	2000 ... 25000	keine	1 Platte	5,1 · 25,4 5	magn.	2+K	114	80	213
		1944	EMU	50	100 ... 20000	~2 x	1 Platte	5,1 · 25,4 5	magn.	2+K	84	55	190
			(1944 EMC)	30	500-5000	~2 x	1 Platte	5,1 · 5,1 1	magn.	2	32	27	105
England	Metrovic (1947)		(1947 EM2)	50	? ... 10000	keine	1 Platte	5,1 · 25,4 5	magn.	2+K	124	80	213
		1949	EM3	25-50-75-100	600 ... 40000[3]	2 (Vak.)	2 Platten	8,2 · 8,2 2...8	magn.	3+K	90	?	210 ?
	Plessey (1949)			50	400 ... 20000	keine	1 Platte	5,1 · 25,4 5	magn.	2+K	—	—	—
Holland	Philips (1947)	1949	11980	40-60-80-100	250 ... 15000[4]	keine	Normalfilm	2,4 · 3,6 40	magn.	3+K	66[5]	48[6]	1:8
Schweden	Schönander (1946)	1949		25 ... 70	1000 ... 30000	keine	8 Platten	8,2 · 8,2 8	magn.	2+K	108	—	120
Schweiz	Trüb-Täuber (1945)	1949		30 ... 50	1500 ... 12000[7] 8000[8]	keine	1 Platte oder 1 Film	9,0 · 12,0 1 9,0 · 12,0 1	magn. u. elektr.[9]	2+K	138	100	232
Frankreich	CSF (1946)		(1946)	65	... 6500	4 x	12 Filme oder Normalfilm	6,0 · 6,0 12 2,4 · 3,6 36	elektr.	2	95	82	238
		1949		30 ... 65	1000 ... 15000	4 x	20 Filme oder Normalfilm	6,0 · 6,0 12 2,4 · 3,6 36	elektr.	2	~105	92	252

[1] von den elektrostatischen Geräten der Firmen GEC und Farrand, USA, sind dem Verfasser keine näheren Angaben bekannt [2] Geräte mit Kondensor sind durch „+K" gekennzeichnet [3] bei 50 kV: 1000 ... 100000 [4] Vergrößerung auf Leuchtschirm: 1000 ... 60000 [5] Kathode-Film: 42 cm [6] Objekt-Film: 24 cm [7] mit magnetischem Projektiv [8] mit elektrostatischem Projektiv [9] Kondensor magnetisch, Objektiv elektrisch, Projektiv a) magnetisch b) elektrisch

Wissenschaftliche Kurzberichte

it dieser Abteilung beabsichtigen Herausgeber und Verlag allen Fachkollegen durch ***kurze, vorläufige Mitteilungen eine rasche Sicherung der Priorität*** *in den einschlägigen Gebieten zu ermöglichen. — Die anuskripte sollen möglichst einen Umfang von 1 bis höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen, keine oder nur nz wenige Abbildungen enthalten und als* ***„Wissenschaftliche Kurzberichte"*** *bei der Einsendung gekennichnet sein. Es wird angestrebt, die eingehenden Notizen jeweils im nächstfolgenden Heft zu bringen, d. h. Erheinungsfristen von etwa 1½ Monaten nach der Einsendung einzuhalten. Aus diesem Grunde wird um Eichung von* ***sauber geschriebenem Text, eindeutig leserlichen Formeln und klischierfähigen bbildungsunterlagen*** *gebeten, damit unter Vermeidung der Autorkorrektur die Durchsicht unmittelbar von n Herausgebern bei der Revision vorgenommen werden kann. — Die volle Verantwortung für den Inhalt dieser otizen trägt der Autor selbst. Sonderdrucke werden in gleicher Zahl wie bei den Originalarbeiten vom Verlag kostens zur Verfügung gestellt. — Eingehende Beiträge zu dieser Rubrik sind an Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/L., arbacher Weg 15 zu richten.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem organisch analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Leverkusen

Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit isomerer Stoffe

Von Herbert Hoyer

(Eingegangen am 24. Februar 1950)

Moleküle mit innermolekularen Wasserstoffbrücken zeichnen sich gegenüber ihren Isomeren ohne diese Bindungsbesonderheit hinsichtlich der zwischenmolekularen Kräfte, die von ihnen ausgehen, durch größere Kohlenwasserstoffähnlichkeit aus, wie aus Beobachtungen über Löslichkeiten,[1]) Verteilungsgleichgewichte[2]) und Diasolyse[3]) zu schließen ist. Beim Versuch der chromatographischen Adsorptionstrennung solcher Isomerenpaare mit (evtl. halogenierten) Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel und einem Adsorbens, das Hydroxylgruppen an einer Oberfläche trägt, sollte sich diese größere Kohlenwasserstoffähnlichkeit derjenigen Isomeren mit inneren Wasserstoffbrücken darin zeigen, daß sie die chromatographische Säule schneller durchsetzen als die wasserstoffbrückenfreien.

In Übereinstimmung mit dieser Erwartung zeigte eine große Reihe chromatographischer Trennversuche an Silicagel mit Benzol, Chlorbenzol und Methylenchlorid als Lösungsmittel im Gebiet der Oxyanthrachinone (Mono-, Di-, Tri-, Tetraoxyanthrachinone), daß alle Moleküle mit Hydroxylgruppen ausschließlich in den Stellungen 1, 4, 5 und 8, die allein zur Bildung von Wasserstoffbrückensechsringen befähigt sind, die Säule leicht durchsetzen, während alle Verbindungen, die auch Hydroxylgruppen in den übrigen Positionen tragen, adsorbiert werden.

Die Wintersteinschen Regeln über die Adsorptionsrangordnung als Funktion der Hydroxylgruppenzahl und als Funktion der Farbtiefe sind ungültig, wenn innere Wasserstoffbrücken in den hydroxylgruppenreicheren Molekülen existieren: 1, 4, 5-Trioxyanthrachinon und 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon durchbrechen die Silicagelsäule leicht, 2-Oxyanthrachinon bleibt adsorbiert. 1, 4, 5-Trioxyanthrachinon hat sowohl als kristallisierte Verbindung, in Benzollösung und unter den Bedingungen im chromatographischen Rohr tiefere Farben als die 1, 3, 5-Verbindung in den entsprechenden Zuständen. Die 1, 3, 5-Verbindung wird vom 1, 4, 5-Trioxyanthrachinon, dessen sämtliche Hydroxyle innere Wasserstoffbrücken bilden, überwandert. Auch im Gebiet der Oxynitro- und Oxyazoverbindungen wurde die gleiche Rolle der Wasserstoffbrückenbindung für die Adsorptionsrangordnung nachgewiesen.

[1]) Sidgwick u. Ewbank, J. chem. Soc. London **1929**, 979; H. Brintzinger u. H. Baier, Kolloid-Z. **79**, 318 (1937).

[2]) K. H. Meyer u. Schöller, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1410 (1920).

[3]) H. Brintzinger u. H. Baier, Kolloid-Z. **91**, 324 (1937).

[4]) A. Winterstein u. G. Stein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 247 (1933).

Bücherbesprechungen

Cellula, Part III. (Tabulae Biologicae XIX, pars 3). Von H. Handovsky-Gent. XV/316 S. mit 28 Abb. (Den Haag 1948, Uitgeverij Dr. W. Junk). Preis pro Band DM 20,—.

Bei der besonderen Wertschätzung quantitativer Daten in der modernen Cytologie kann diese nicht mehr an messenden Untersuchungen vorübergehen und daher auch Sammlungen von Messungsergebnissen, zumal wenn sie so übersichtlich und bequem vergleichbar wie in den Tabulae Biologicae geboten werden, nicht entbehren. Das gilt auch dann noch, wenn der Inhalt der Tabellen, wie es vom vorliegenden Teilbande gilt, vielfach zeitlich überholt ist. Nachdem die meisten Beiträge bereits 1940 abgeschlossen vorlagen, darf sich der Benutzer der beiden andern Teile nun endlich der lange erwarteten Fortsetzung erfreuen, in welcher freilich Ergebnisse nach 1940 unberücksichtigt bleiben mußten; die Tabellen über die Strahlenwirkung befassen sich gar nur mit 20 Jahre und mehr zurückliegenden Befunden, und zwei weitere Kapitel mit chemischen Tabellen mußten noch ganz ausgesetzt werden. Die in Aussicht gestellten Addenda zu den neuen (und vielleicht auch manchen früheren) Beiträgen werden hoffentlich nicht gleich lange auf sich warten lassen. Und doch sind die Kolloidmerkmale bearbeitenden Tabellen der Beachtung wert! Sehen wir von solchen über die Wärmebildung von Zellen (H. Shapiro), den Zellmetabolismus (H. A. Krebs und W. A. Johnson) und die vergleichende Zellchemie (P. Froeschel) ab, so sind für den Kolloidiker besonders die folgenden zu nennen. A. Frey-Wyssling und F. Blank stellen nach einer knappen, aber inhaltreichen Erläuterung Messungsergebnisse zur Stäbchen-, Schichten-, wie zur Eigendoppelbrechung von Zellkonstituenten und zu den Durchmessern kapillarer Hohlräume und der Gerüstelemente der Gelmischkörper zusammen. Der Beitrag über Strahlenwirkungen (A. Dognon u. H. Biancani) befaßt sich u. a. mit der Absorption von Strahlen, thermischen Wirkungen, der Photosensibilisation, den Röntgen- und Korpuskularstrahlen. Trotz geringen Umfanges für die Kolloidik hervorragend wichtig ist die Materialsammlung in dem Beitrage von L. Lison und J. Fautrez, die sich mit zytologisch gebrauchten Farbstoffen beschäftigen, leider aber auch manche neuerdings benutzte noch nicht behandeln. Hier findet man für viele Farbstoffe zusammengetragen: Diffusionskoeffizienten wäßriger Lösungen, Permeabilität in Agar- und Gelatinegelen, Dialyse, elektrokapillares Aufsteigen, Lipoidlöslichkeit, Flockung, Oberflächenspannung und elektrische Ladung einschl. der Einflüsse beim Lösen in Serum, ferner eine Auswahl von p_H- und r_H-Indikatoren; die ausgewählten basischen metachromatischen Farbstoffe umfassen nur je einige der Triphenylmethane, Oxazine, Thiazine, Azine und Acridine. So dankbar der Benutzer für die nützliche Sammlung der verstreuten Daten nebst der Literatur (leider nicht vollständig) ist, so möchte er sich bei fast allen Kapiteln eine großzügige Ergänzung und Erweiterung des Materials wünschen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Kobel, E., **Zusammenhang zwischen der Benetzung und dem elektrischen Übergangswiderstand zwischen Eisen und Quecksilber.** (Schweiz. Arch. **14**, 326, 1948).

Der außerordentlich hohe Übergangswiderstand zwischen einer sauberen, polierten Eisenoberfläche und Quecksilber ist auf mangelnde Benetzung zurückzuführen. Nach erzwungener Benetzung der Eisenoberfläche durch Bombardierung mit Hg-Ionen im Glimmbogen oder mit Hg-Dampf-Atomen bei hohen Temperaturen (300° bis 600°) sinkt der Übergangswiderstand auf 1—2% des ursprünglichen ab. Auch der Befund, daß der Übergangswiderstand zwischen Fe und Hg mit zunehmender Temperatur abnimmt um bei 300° praktisch ganz zu verschwinden, kann mit zunehmender Benetzung, in diesem Fall infolge abnehmender Kohäsion des Hg, erklärt werden.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Bonhoeffer, K. F., V. Haase und G. Langhammer-Göttingen, **Über periodische Reaktionen III. Der Refraktärzustand frisch-passiven Eisens in konzentrierter Salpetersäure.** (Z. elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 60, 1948).

Zur Aufklärung der an Eisen in konzentrierter HNO_3 beobachteten periodischen Erscheinungen wird das Refraktärstadium von frisch-passivem Fe, wie es nach Aktivierung durch einen einzelnen überschwelligen, kathodischen Stromstoß vorliegt, untersucht. Maß für den Refraktärzustand ist die Schwellenerhöhung bei erneuter Aktivierung oder die Rheobasenerhöhung. Aus der Verfolgung des Abklingens des Refraktärzustandes läßt sich eine Refraktärzeit definieren, die in Beziehung gebracht werden kann einerseits zu Höhe und Verlauf des Nachpotentials von frisch passivem Fe, andererseits zu der Periodenlänge bei periodischer Reaktivierung unter der Wirkung kathodischer Dauerströme. Die aufgefundenen Zusammenhänge lassen sich mit der Ausbildung einer oxydischen Deckschicht während der aktiven Periode und gleichzeitiger Bildung von salpetriger Säure die ihrerseits die Reduktion von HNO_3 katalytisch beschleunigt, deuten.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Bonhoeffer, K.H. und G. Langhammer-Göttingen, **Über periodische Reaktionen IV. Theorie der kathodischen Polirasitation von Eisen in Salpetersäure.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 67, 1948).

Die in vorangehender Arbeit dargestellten Befunde sind so zu deuten, daß die von der Passivierung durch konz. HNO_3 herrührende monomolekulare Oxydhaut des Eisens infolge Inhomogenitäten der Oberfläche zunächst „insel-

eise" kathodisch reduziert wird, dem aber die onz. HNO_3 entgegenwirkt. Mit steigender Stromichte beteiligen sich in selbsttätig zunehmendem aße Lokalströme an der Reduktion bis von einer estimmten Stromdichte an (Rheobase) letztere berwiegt und der aktive Zustand erreicht ist. epassivierung setzt ein infolge der während der ktivitätsperiode stattfindenden Ausbildung einer n konz. HNO_3 langsam löslichen) oxydischen eckschicht auf dem Fe, und dem Auftreten von alpetriger Säure. Es wird angenommen, daß der eduzierende Strom nun bevorzugt zu der durch alpetrige Säure katalysierten Reduktion von HNO_3 nd von der oxydischen Deckschicht verbraucht ird, womit eine Rückbildung der Passivitätshaut rfolgen kann. Refraktarität wäre dann durch die rst allmählich verschwindende, mit salpetriger äure imprägnierten oxydischen Deckschicht geeben.

Eine formale Darstellung dieser Vorgänge unter nwendung der in früherer Arbeit (Z. Elektrohem. angew. physikal. Chem. **52**, 24, 1948) aufestellten Gleichungen und Randbedingungen gibt in qualitatives Bild für die Existenzmöglichkeiten ler Rheobase und Refraktarität sowie von periolischen Aktivierungen innerhalb eines bestimmten tromdichtebereiches. W. Trautvetter (Troisdorf)

II. Film- und Fadenforschung

Wegener, W., **Spannung von Kunstseiden in Abhängigkeit von Zeit und Dehnung.** (Melliand Textilber. **30**, 90, 141, 184, 229, 282, 1949).

Verf. beschreibt zunächst einen von ihm entwickelten Apparat, welcher in erster Linie dazu bestimmt ist den zeitabhängigen Spannungsabfall n Kunstseiden bei konstant gehaltener Dehnung zu messen, der darüber hinaus aber auch gestattet den Dehnungsvorgang, Spannungsvorgang, Ermüdungserscheinungen und zusammengesetzte Vorgänge zu untersuchen. Die Spannung p bei konstant gehaltener Dehnung hängt hyperbolisch von der Zeit t gemäß der empirischen Gleichung

$$p = C\,(t + a)^{-n}$$

ab, wo C, a und n Konstanten sind. Von verschiedenen Kunstseidenarten wird der Spannungsabfall bei variierter Ausgangsdehnung gemessen und durch obige Gleichung darstellbar befunden. Für die Ermittlung möglichst brauchbarer Werte der Konstanten a und n wird ein mathematisches Verfahren entwickelt.

Während der Steigerung der Dehnung (erste Phase des Vorgangs) verteilen sich bei Viskose-Kupfer- und Azetatkunstseide Dehnung und Spannung gleichmäßig über die ganze Einspannlänge, verhalten sich also völlig anders als bei den gedehnten Metallen. Zur Berechnung der Festigkeit ist daher auf den nach der Dehnung vorhandenen Querschnitt (Endquerschnitt) zu beziehen. Wird eine der genannten Seidenarten mit Fallgeschwindigkeit gedehnt, so ergeben sich bei gleicher Dehnung niedrigere Spannungs- und Festigkeitswerte als bei einer durch die Norm festgelegten Versuchsdauer. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lyons, W. J.-Akron (Ohio), **Dynamische Eigenschaften von Fasern, Garnen und Cordgarnen unter der Einwirkung von Fibrations-Frequenzen des Schallbereichs.** (Text. Res. J. **19**, 123, 1949).

Stahldrähte bzw. Kunst- und Naturfasern werden den periodischen Zuganderungen mit elektrisch gesteuerter Frequenz (65—360/sec) unterworfen und die Amplitude der Verschiebung mikroskopisch gemessen; auf diesem dynamischen Weg werden Elastizitätsmodul, Koëffizient der inneren Reibung und (hysteretische) Energieaufnahme der Fasern (diejenige der Meßanordnung ist zu vernachlässigen) ermittelt. Die dynamischen Elastizitätsmodulen weichen um so mehr (nach oben) von den statischen ab, je plastischer die Fasern sind. Der Koëffizient der inneren Reibung sinkt bei hochdehnbarer Nylonfaser hyperbolisch mit wachsender Frequenz; ähnliches Absinken zeigt Stahldraht. Es wird nur eine geringfügige Erwärmung innerhalb des Faserverbands festgestellt. In einem Anhang werden die mechanischen Vorgänge und Größen anhand der elektrischen Analoga erläutert. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Howsman, J. A.-Marcus Hook (Pennsylvania), **Wasseraufnahme und Phasenzusammensetzung bei Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **19**, 152, 1949).

Eine besonders sorgfältige Bestimmung des Gleichgewichts-Wassergehalts führt zur Auffindung eines linearen Zusammenhangs zwischen diesem und der Dichte von natürlicher und regenerierter Zellulose bzw. zwischen Gleichgewichts-Wassergehalt und Reaktionsfähigkeit bzw. Angreifbarkeit der Zellulose. Eingehend besprochen werden anhand der Literatur die Schwierigkeiten, die sich hinsichtlich des Schlusses auf die Höhe des kristallinen Anteils dadurch ergeben, daß die Reaktionsfähigkeit bzw. Zugänglichkeit der Zellulose sowohl durch hohen amorphen Anteil wie auch durch Kleinheit der Kristallite (bzw. deren große relative Oberfläche) bedingt sein kann. Es wird gezeigt, daß die höheren Werte für den kristallinen Anteil, welche gewisse hydrolytische Methoden ergeben, in Wirklichkeit hervorgerufen sind durch eine Rekristallisation der Zellulose, welche dem hydrolytischen Angriff unmittelbar folgt und welche sich noch während der Hydrolyse selbst, nicht etwa während der folgenden Trocknung vollzieht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

III. Kolloidforschung

Diannelidis, Th., **Beitrag zur Elektrophysiologie pflanzlicher Drüsen.** (Phyton **1**, 7, 1948).

Nektarien mit dünnflüssigem Nektar (ebenso wie Wasserdrüsen von Lathraea) sind gegen benachbartes Gewebe negativ, solche mit dickflüssigem positiv; Austausch des Nektars durch Wasser ergibt eine Verschiebung nach der positiven Seite, Ersatz durch 30 % Glukose eine Negativierung. Ungereizte Drüsenköpfchen von Drosera sind gegen die Blattunterseite negativ; das Potential steigt nach Reizung durch Proteinpulver zunächst noch, um nach Abtrocknen stark abzusinken. Von innen nach außen Wasser transportierende Utricularia-Blasen sind innen positiv, außer negativ; durch 0,1 mol. KNO_3-Lösung nehmen Potential und Wasserausscheidung stark ab. Nach plasmolytischen Vermessungen ganzer Blasen ist KNO_3 allein wie in Mischung mit Glukose osmotisch stärker wirksam, als nach Gefrierpunktserniedrigung zu erwarten ist. [Es wird eine elektroendosmotisch bedingte Komponente der Saugkraft angenommen, die durch KNO_3 herabgesetzt wird; wenn aufgeschnittene Blasen den Effekt nicht zeigen, könnte das von einem Ausgleich der Potentiale abhängen].

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Meidinger, F.-Vitry, **Polyvinylpyrrolidon, ein synthetisches Schutzkolloid „in vitro" und „in vivo".** (Bull. soc. chim. biol. **29**, 411, 1947).

Gemäß Versuchen, die in den Laboratorien der Usines Rhone-Poulence, Vitry (Frankreich), durchgeführt wurden, stellt Polyvinylpyrrolidon ein ebenso gutes Schutzkolloid wie Gelatine, gemessen nach der Ostwaldschen Kolloidalsilberzahl-Reaktion dar. Ebenfalls in vitro erweist es sich um ein vielfaches wirksamer als Akaziengummi. Freier Polyvinylalkohol besitzt gegenüber der Pyrrolidonverbindung bei weitem nicht die Schutzwirkung. Beim Lebendversuch ergibt sich, daß intravenös verabfolgte Injektionen von Polyvinylpyrrolidon Mäuse gegen tödlich wirkende Mengen von Kongorot schützten. Polyvinylalkohol und α-Pyrrolidon zeigen in diesem Falle keinerlei Schutzwirkung.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

VI. Biochemie und Medizin

Francis, W. D., **Die Funktionen des Eisens in der Lebensentwicklung.** (Trans. Roy. Soc. Canada (IV) **41**, 19, 1947).

Die Bedeutung des Fe in primitiven Eisenbakterien, seine katalytische Wirkung auf CO_2-Assimilation und Atmungsenzyme und seine chemische Verwandtschaft mit Elementen der Proteine und Kohlenhydrate führen zu der schon früher verfochtenen und hier verzeichneten Annahme (Proc. Roy. Soc. Queensland **37**, 98, 1926; **44**, 23, 1933; Science **89**, 127, 1939), das Leben sei elektrochemisch gebunden an metallisches Fe und gewisse seiner Verbindungen, wie Rost.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hartmann, Fr.-Göttingen, **Zur Labilität der Serumeiweißkörper im destillierten Wasser.** (Naturwiss. **35**, 158, 1949).

Photoelektrische Messung und photographische Registrierung der bei Zusatz von 10 cm^3 dest. Wasser zu 0,3 cm^3 Blutserum auftretenden Trübung durch ausgefällte (γ) Euglobuline ergeben in pathologischen Fällen der Euglobulinvermehrung eine im Vergleich zu Normalseren verstärkte und beschleunigte Trübung (Einzelergebnisse in der Arb. nachlesen). Wahrscheinlich wird die Ausfällung der wasserunlöslichen Euglobuline wesentlich durch die Menge daneben anwesender Albumine bestimmt; unentschieden bleibt, ob dabei die Menge der Euglobuline verändert oder nur ihr Dispersitätsgrad verschoben wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Homann, H.-Göttingen, **Blutdruck und Häutung bei Spinnen.** (Naturwiss. **36**, 21, 1949).

Die behandelten Versuche führen zu vollkommener Klärung der mechanischen Vorgänge beim Häuten; angestellte Überlegungen und Berechnungen an erhaltenen Versuchsdaten ergeben normal Übereinstimmung des Blutdruckes mit dem beim Menschen (0,18 atü), bei häutenden Tieren etwa den doppelten Wert (interessante Modellapparatur!), als Kraft beim Freigeben der Haut durch das Bein 0,5 Pond.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schümmelfeder, N.-Münster (Westf.), **Über Beziehungen zwischen Stoffwechselaktivität und Acridinorangespeicherung von Zellen.** (Naturwiss. **36**, 58, 1949).

Der (als Konzentrationseffekt beschriebenen) ungleichen Speicherfähigkeit für den Farbstoff entspricht ein Wechsel der Stoffwechselaktivität, auch wenn trotz Hemmung der Tumorglykolyse durch den Farbstoff (Yabusoe 1926) keine direkte Abhängigkeit von der Glykolyse besteht, sondern nur von submikroskopischen Strukturoberflächen, an denen jene abläuft. Der verdrängbare Farbstoffanteil wird teils durch van der Waalssche Adsorption unter topochemischer Bildung von Nebenvalenzverbindungen auf den Oberflächen, zum größeren Teile aber durch Elektroadsorption von amphoteren Eiweißen der Zellen gebunden, in geringem Grade vielleicht auch durch Ionenaustausch an den amphoteren Plasmaanteilen; im übrigen wechseln die drei Anteile je nach dem Objekt (Carcinom, Bindegewebe und Endothel, Herzmuskelzellen).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Die Emission polarisierten Fluoreszenzlichtes (Difluoreszenz) durch gefärbte Zellulose- und Kutinmembranen von Pflanzen.** (Beitr. Fluoreszenzmikrosk. [Mikroskopie Wien, Sonder-Bd.] **1**, 71, 1949).

Bei den Fluoreszenzversuchen mit gefiltertem tiefblauem Licht (zweiseitiges Kobaltglas, Blaugrünfilter M 14/24 Busch und Purpurfilter 25 Busch) wird mit Aufsatzanalysator, Kalkspat und Plattendichroskop die Emission von polarisiertem Fluoreszenzlicht untersucht. Dabei ergeben dichtmizellate Fasern (Ramie) durch Ausrichten der verschiedensten Fluorochrome selektive Adsorption in der Längsausdehnung und Abgabe polarisierter Fluoreszenzstrahlen in der gleichen Richtung (Difluoreszenz). Bei weniger dichten radiomizellaten Stomata, längsmizellatem Kollenchym, auf dem Querschnitt perizellulärmizellaten Parenchymzellen sind dazu Fluorochrome mit der Neigung zu gerichteter Anlagerung an Mizellen und Makromolekeln (Primulin, Coriphosphin, Euchrysin, Thiazolgelb) nötig. Mit kutin- und korkartigen Wandstoffen verhalten sich die Fluorochrome wie spezifische Fettfarbstoffe [Deutung mit dem abweichenden leptonischen Aufbau: mizellar gerichtete Einlagerung wachsartiger oder Lipoidteilchen nebst umgebenden Stoffen mit Dipolen in die Kohlenhydratlamellen].

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Morrison, P. R., J. T. Edsall und S. G. Miller, **Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XVIIII. Die Isolierung von gereinigtem Fibrinogen aus Fraktion I des Menschenplasma.** (J. americ. chem. Soc. **70**, 3903, 1948).

Die nach dem Verfahren von E. J. Cohn und Mitarb. (J. amer. chem. Soc. **68**, 459, 1948) aus Menschenplasma durch Alkoholfällung bei niederer Temperatur gewonnene Fraktion I besteht zu etwa 65% aus Fibrinogen. Seine Löslichkeit bei 0° erweist sich als stark abhängig vom pH, der Ionenstärke und der Alkoholkonzentration. Zur Herstellung eines Fibrinogenpräparats von höherem Reinheitsgrad wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Die bei 20—25° in Citratpuffer (Ionenstärke 0,3) von pH 5,9 gelöste Fraktion I wird zur Fällung des Fibrinogens auf 0° abgekühlt und mittels HCl auf ein pH 5,0—5,1 eingestellt, wobei hauptsächlich nicht gerinnbare Proteine in Lösung verbleiben. Die durch erneutes Anwärmen auf 20 bis 25° in Citratpuffer von pH 6,3 in Lösung gebrachte Fällung (85% Fibrinogen) scheidet in Anwesenheit von 0,5% Alkohol bei 0° ein „kälteunlösliches Globulin" von β_1-Typ in Form einer zähfaserigen Masse aus, das komplex an Fibrinogen gebunden ist, von diesem aber durch Ultrazentri-

fugieren und Elektrophorese getrennt werden kann. Die Sedimentationskonstante des dissoziierten Globulins beträgt 13 S, die des Globulin-Fibrinogenkomplexes 20 S. 60% der Ausgangsfibrinogenmenge verbleiben nach der Abscheidung dieses Proteins in Lösung und können mit einem Reinheitsgrad von 92% durch Erhöhung der Alkoholkonzentration auf 8% bei —1° ausgefällt werden. Durch Trocknen in gefrorenem Zustand wird das Gerinnungsvermögen des zu 88% durch eine Sedimentationskonstante von 8—9 S charakterisierten Reinfibrinogens um 5% vermindert, wobei sich ein modifiziertes Fibrinogen (20 S) bildet. 5% Verunreinigungen bestehen aus β_1-Globulin (13 S).

H. E. Schultze (Marburg)

Weber, Fr.-Graz, **Vitamin C im Betäubungstropfen von Taxus.** (Phyton **1**, 42, 1948).

Die stark reduzierend wirkende Substanz im Pollinationstropfen von Taxus ist wegen positiver Giroud-Reaktion und nach der Weberschen Tüpfelprobe mit Dichlorphenol-Indophenol Ascorbinsäure; der Tropfen kann eine Reaktion um p_H 5 zeigen und ist deutlich fadenziehend. (Vorkommen von Fadenmolekeln? Doch ist Doppelbrechung nicht sicher nachweisbar.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Francis, W. D., **Spiralsysteme in der Organisation lebenden Materials.** (Plant Physiol. **15**, 301, 1940).

Aus Mikrophotos wird eine gesetzmäßige Anordnung von Spiralstrukturen zu spezifischen Systemen entnommen, welche die strukturelle Grundlage für die Koordination der Plasmafunktionen bilden mögen. Soweit sie aus Proteinen aufgebaut sind, könnten sie durch elektrische Ströme geformt werden und müssen sie ähnlich Solenoiden magnetische Felder zeigen, woraus Möglichkeiten zur Deutung der Lebensgeschehen auf elektromagnetischer Grundlage abgeleitet werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Kluge, Joh., G. Bochmann u. L. Fiddecke, **Gefügeeinfluß auf das Grenzschmierungsverhalten von Gußeisen.** (Z. Metallkunde **39**, 139. 1948).

Die Ergebnisse von Messungen der Abnutzung und Reibung bei Grenzschmierung an Gußeisenproben gleichen C-Gehaltes aber unterschiedlicher Graphitausbildung (grob, mittel, fein) unter Verwendung von verschiedenen Schmiermitteln (Fettsäureäthylester und Stearinsäurelösungen in Butanol) erhärten die Vorstellungen über den Gefügeeinfluß auf das Grenzschmierverhalten. Danach sind nicht das viskosimetrische Verhalten des Schmiermittels und die Festigkeitswerte des Werkstoffes die bei Grenzschmierung die Abnutzung und Reibung bestimmenden Eigenschaften sondern die Adsorptionsfähigkeit der Werkstoffoberfläche für das Schmiermittel, also deren Wechselwirkung, die wieder wesentlich von der Struktur des Randfeldes abhängt. Hierbei wären die Smekalschen Fehlbaustellen in der Oberfläche als Orte einer erhöhten adsorptiven Bindung zum Schmiermittel anzusehen. Nach P. Rehbinder läßt sich die Wirkung eines oberflächenaktiven Schmiermittels bei der Abnutzung als Dispergierungserleichterung nach Eindringen in die Mikrospalten und Verringerung der Kohäsion im Kristallverband denken.

Trautvetter (Troisdorf)

Gerlach, W., J. v. Rennenkampff und A. Brill, **Magnetische und elektrische Untersuchungen an gesinterten Karbonylnickelstäben** (Z. Metallkunde **39**, 130, 1948).

Es wird ein umfangreiches Versuchsmaterial vorgelegt über das magnetische und elektrische Verhalten (Sättigung, Remanenz, Koerzitivkraft H_c, Verhältnis $V_{Hc} = H_{c,-190°}/H_{c+10°}$, Entmagnetisierungsfaktor, elektr. Widerstand u. a.) von Karbonylnickelpulver bzw. bei verschiedenen Temperaturen unter Einfluß verschiedener Gase (Luft, N_2, H_2, Vakuum) gesinterter Stäbchen.

Von den zahlreichen bemerkenswerten Einzelbefunden seien hervorgehoben: Die Koerzitivkraft H_c von Nickelpulver liegt wesentlich höher als bei erschmolzenen Nickel. Die Ursache dazu wird teils vermutet in der mechanischen Härte, teils, wie aus Versuchen hervorgeht, in dem Einfluß sauerstoffhaltiger Oberflächenschichten. Für kompaktes Nickel unbekannt ist die starke Zunahme von H_c mit abnehmender Meßtemperatur (ausgedrückt durch das Verhältnis V_{Hc}). V_{Hc} ist am größten bei größter Dichte der Sinterproben, d. h. bei den bei höchsten Temperaturen hergestellten Sinterstäben (hier H_c am kleinsten). In diesem Fall sind auch die bei tiefen Temperaturen entstehenden Wärmespannungen am größten. Andererseits sind die Ausgleichmöglichkeiten bei hohen Dichten geringer, so daß viele Blochsche Wände mit großem $\Delta\sigma$ anzunehmen sind. Diese Ansicht wird unterstützt durch den Befund, daß V_{Hc} im umgekehrten Verhältnis zum Sauerstoffgehalt der Probe steht. Die einzelnen Körner umgeben sich bei höherer Sintertemperatur in immer geringerem Maße mit einer Oxydschicht, die Spannungsausgleich ermöglichen kann, was sich durch den gemessenen größeren V_{Hc}-Wert ausdrückt. Auch die Abnahme des spez. Widerstandes mit steigender Sintertemperatur spricht für das Vorhandensein solcher bei höherer Sintertemperatur dünner werdender Zwischenschichten. Schließlich spricht in gleichem Sinne die Tatsache, daß dieses Verhalten von V_{Hc} an den Sinterzustand gebunden ist: Gepulverte Sinterstäbchen zeigen den wesentlich geringeren V_{Hc}-Wert des Ausgangspulvers.

Trautvetter (Troisdorf)

Dawihl, W. und W. Rix, **Beeinflussung des Schwundes durch Zugkräfte beim Sintern von Metallpulver.** (Z. Metallkunde **40**, 115, 1949).

Beim Sintern gepreßter Metallpulver tritt eine als Schwund bezeichnete Volumverminderung ein. Hierbei bleibt das Verhältnis der Abmessungen fast unverändert. Schon durch eine verhältnismäßig geringe Zugbelastung von etwa 25 g/mm² konnte bei Kobaltpulver der Schwund in der Belastungsrichtung verhindert werden. Allerdings wird der Schwund senkrecht zur Belastungsrichtung verstärkt. Das beim Sintern unter Belastung erreichte spezifische Gewicht hängt von der Größe der Belastung ab, da die Verstärkung des Querschwundes den verhinderten Längsschwund nicht voll ausgleichen kann. Von der durch Belastung verhinderten Längenabnahme entfallen bis zu 15% auf die Dehnung und 85% auf den verhinderten Schwund.

F. Peters (Hagen)

Vollmer, A., **Poren- u. Schichtdickenbestimmung leitender und nichtleitender Schutzüberzüge.** (Arch. Metallkunde **3**, 145, 1949).

Da es kaum Möglichkeiten zur Herstellung vollkommen porenfreier Schutzüberzüge gibt, die eine

wesentliche Voraussetzung für den Korrosionsschutz sind, besteht vielfach die Notwendigkeit einer Prüfung auf Poren. In der Praxis haben sich Verfahren bewährt, die nach dem Indikatorprinzip arbeiten und von denen einige kurz beschrieben werden: Die Ferroxylmethode für edlere Metallüberzüge, die Kupfersulfatmethode für Nickel- und Chrom-Schichten, das Verfahren von Garre für unedlere Überzüge auf Eisen, das Besprühen mit 3%iger NaCl für Phosphatschichten und das Verfahren von Duffek, das an den Poren elektrophoretisch Farbindikatoren abscheidet. Zur Bestimmung der Dicke metallischer Überzüge und von Eloxalschichten bedient man sich spezifischer gravimetrischer Verfahren, wobei die Schutzschicht mittels besonderer Beizlösungen entfernt wird. Für Zinküberzüge wurde vom Verf. ein Zeitmeßverfahren ausgearbeitet.

F. Peters (Hagen)

Roll, Fr., **Beitrag zur Einteilung der Kernbinder sowie ihre mikroskopische Beurteilung.** (Technik **3**, 479, 1948).

Nach einer kurzen Übersicht über die Kernarten, die zum Aufbau von Gußformen vielfach benötigt werden, wird auf die Bedeutung der Kernbinder für den Ausschußgrad hochwertiger Gußstücke hingewiesen. 1942 erfolgte eine Einteilung der Kernbinder unter Anpassung an die damalige Rohstofflage in Kern- und Anspritzöle aus öllöslichen Stoffen, in Naßbinder aus öl- und wasserlöslichen Stoffen, die mit Wasser gemischt oder emulgiert sind, und in Trockenbinder, bestehend aus wasser- oder öllöslichen, pulverförmigen Stoffen. Zur Angleichung an die heutigen Verhältnisse wird eine neue Einteilung vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt: Ölbinder und Anspritzbinder, Emulsions-, Ölmisch- und Naßbinder, Trockenbinder, Kunststoffbinder, Einstoffbinder, Versch. Binder, auch Pasten usw. Anhand von Mikrophotographien werden die vielseitigen Möglichkeiten für den Aufbau fester und flüssiger Binder aller drei Gruppen und die Unterscheidungsmerkmale bei mikroskopischer Untersuchung sowie die Möglichkeiten zu einer Beurteilung besprochen wie Dispersitätsgrad, die Stabilität der Emulsionen, der Emulsionszustand, die Zusammensetzung u. a.

F. Peters (Hagen)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Bose, H. N., **Notiz über einen Cr-Zn Rosafarbkörper.** (Ceram. Age. **53**, 17, 1949).

Chromoxyd ist in feinster Verteilung zinnoberrot gefärbt und bei Fällung auf Sn- oder Al-Oxyd erhält man nach dem Glühen Farbkörper von der Art des Cassius'schen Goldpurpurs. Es wurden CaO, SnO_2 und SiO_2 in bestimmten Verhältnissen gemischt und durch ein 120er Gazesieb geschüttelt. Zu jedem Ansatz wurden 3% $K_2Cr_2O_7$ in 10 proz. Lösung hinzugefügt, sorgfältig getrocknet und bei 1200° geglüht. Ohne SnO_2 entsteht keine Färbung. SiO_2 in Mengen unter 40% macht die Farbe feuriger.

K. Steiner (Dachau)

Miller, G. u. B. J. Swev, **Reaktionen von Email und Eisen.** (Ceram. Ind. **52**, 68, 1949).

Email wurde mit Eisenpulver geschmolzen und die Größe der Gasblasen durch Bestimmung der Dichte der geschmolzenen Masse ermittelt. Die Phosphat-Fritte hatte die größte, Ti, Zr und Sb Fritten die kleinste Dichte. Der entweichende H ist das Ergebnis der Einwirkung von Fe und Wasser.

K. Steiner (Dachau)

g) Kautschukchemie

Peyrot, M., **Oberflächeneigenschaften von Organosilikon-Überzügen.** (Indian. plastiques **3**, 201, 1947).

Der Benetzungsgrad oder die Adhäsionswirkung wird bei Silikonen nach der Direktmethode von Kneen und Benton ermittelt; es wurde sowohl der steigende wie auch der fallende Kontaktwinkel nach diesem Verfahren und zwangsläufig dadurch auch der Friktionswiderstand der Oberflächen gemessen. Es ergibt sich eine Gleichwertigkeit der Silikone mit den besten wasserabweisenden Stoffen wie Paraffin, Wachsen und Fettsäurederivaten. So erhalten Oberflächen, die den Dämpfen von Methylchlorsilanen, vorzugsweise von $(CH_3)_2SiCl_2$, ausgesetzt waren, Überzüge, die einen Kontaktwinkel von 103°, gegenüber 105° bei Paraffinüberzügen, besitzen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

André, E. u. J. Pradain, **Anwendung der Methode der selektiven Löslichkeit auf die Fraktionierung der wichtigeren Bestandteile des Karitöls.** (Compt. rend. **225**, 642, 1947).

Karitöl enthält etwa 5—10% eines guttaperchaähnlichen Latex, der in zwei Fraktionen getrennt werden kann; es handelt sich hierbei erstens um Cinnamate von Harzalkoholen und zweitens um polymerisierte Terpenkohlenwasserstoffe der Kautschukfamilie, Karitene oder Illipene genannt. Die zuerst genannte Fraktion von Estern wurde nach einer Unterfraktionierung in 7 Teile auf optische Drehung, Dichte, Viskosität und Unverseifbares untersucht. Beim Kariten wurde eine Bruttoformel $C_{39}H_{56}$ und das Vorhandensein von 5 Doppelbindungen ermittelt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Sutra, R., **Gelieren, Mahlen und Homogenität von Stärke.** (Bull. soc. chim. France **1947**, 738).

Depolymerisation von Stärke wurde durch ein dreitägiges Mahlen in einer Achatmühle erreicht. Das bspw. aus Kartoffelstärke erzeugte Pulver ergab mit kaltem Wasser eine Paste, die mit der aus unbehandelter Stärke und warmem Wasser hergestellten identisch war. Die gemahlene Stärke zeigte eine schwach reduzierende Wirkung; der Grad der Depolymerisation geht soweit, daß eine wasserlösliche Fraktion entsteht, die vom Verf. mit A oder Amylose, gegenüber dem unlöslichen Teil B oder Amylopektin, bezeichnet wird; beide Fraktionen unterscheiden sich nicht in ihrem chemischen Verhalten, sondern lediglich in ihrem Depolymerisationsgrad. Vom Verhältnis dieser beiden Fraktionen zueinander, das 33—87 Teile A auf jeweils 100 Teile B betragen kann, hängt nun die Gelierfähigkeit der Stärke, aber auch andere Eigenschaften, wie die Retrogradation, ab.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Campbell, H. und P. Johnson, **Vernetzungsreaktion zwischen Zellulosenitrat in Lösung und anorganischen Salzen.** (J. Polymer Science **3**, 735—749, 1948).

Läßt man 1%ige Lösungen von Zellulosenitrat über feinverteiltem CaO, PbO oder den basischen Salzen von schwachen Säuren und starken Basen stehen, so tritt allmähliche Erhöhung der Viskosität und schließlich Gelieren ein, wobei die Geschwindigkeit der Gelbildung mit steigender

Stickstoffgehalt des Zellulosenitrats zunimmt, was dafür spricht, daß noch vorhandene Hydroxylgruppen des Zellulosenitrats nicht im Spiel sind. Bei technischem Zelluloseazetat und Äthylzellulose mit zweieinhalb Azetyl- bzw. Äthylgruppen je Glukosegruppe wird von den Verff. der Effekt nicht beobachtet. Die Gelbildung wird auch durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Durch geringe Zusätze von Säure werden die Gele wieder verflüssigt. Da die Geliergeschwindigkeit außerordentlich erhöht wird, wenn man vor der Nitrierung durch Oxydation in die Zellulose COOH-Gruppen einführt, so ist die Gelbildung wahrscheinlich auf eine Vernetzung der Zellulosenitratmoleküle infolge einer Art Salzbildung der COOH- und evtl. auch der SO_3H-Gruppen mit mehrwertigen Kationen zurückzuführen. Die Vernetzung tritt jedoch auch bei einwertigen Kationen auf, was schwer zu erklären ist. Benutzt man schwächere als 0,2%ige Zellulosenitratlösungen, so tritt beim Stehen über CaO eine unerwartete Abnahme der Viskosität auf, die durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt wird. Die naheliegende Erklärung, daß ein Abbau des Zellulosenitrats stattfinde, wird durch Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge widerlegt. Diese paradoxe Erscheinung wird als irreversible Assoziation angesprochen. Sie tritt nicht auf, wenn in das Zelluloseazetat vor dem Auflösen in Azeton Kalzium eingeführt wird. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

McLaren, A. D.-Buffalo, N.Y., **Adhäsion Hochpolymerer an Zellulose. Einfluß von Struktur, Polarität und Hafttemperatur.** (J. Polymer Science **3**, 652—662, 1948).

Es wird die Haftfestigkeit von Hochpolymeren an Zellulose untersucht und gefunden, daß sie eine Funktion ist einerseits der Hafttemperatur — welche definiert ist als die niedrigste Temperatur, bei welcher zwei aus Polymeren bestehende Filme unter einem bestimmten Druck eben erweichen (zusammenkleben) — anderseits der Dielektrizitätskonstanten ε des Polymeren und des Dipolmoments μ seiner polaren Gruppen. Trägt man die Hafttemperaturen über dem Ausdruck μ^2/ε bzw. $\mu_1\mu_2/\varepsilon$ bei Mischpolymeren auf, welcher nach Moll und Ostwald (Kolloid-Z. **76**, 200, 1936; **85**, 335, 1938) für die Löslichkeit maßgebend ist, so kleben Polymere gut an Zellulose nur innerhalb eines Gebietes, welches nach oben begrenzt ist durch die Hafttemperatur 100° und Werte des Ausdrucks $\mu_1\mu_2/\varepsilon$ zwischen 0,7 und 1,3, während nach niedrigen Hafttemperaturen hin keine Grenze besteht. Überzieht man Zellulose, die mit Wernerschen Chromkomplexsalzen mit polaren Säuregruppen vorbehandelt wurde, mit Polymeren, so ist die Haftfestigkeit speziell abhängig von der Art der polaren Gruppen, die einerseits in die Zellulose eingelagert worden sind, anderseits sich in den betreffenden Polymeren befinden. Die Haftfestigkeit ist am stärksten, wenn die Dipolmomente der in die Zellulose eingebauten Substituenten und des Mischpolymeren ungefähr gleich groß sind. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

McLaren, A. D. und Ch. J. Seiler, **Adhäsion III. Adhäsion polymerer Stoffe an Zellulose und Aluminium.** (J. Polymer Science **4**, 63, 1949).

Fortsetzung der oben referierten Arbeiten.

Die Adhäsion von Polyvinylazetat an Zellulose und Aluminium nimmt nach Art einer Sättigungskurve zu bis zu einem Grenzwert der spez. Viskosität $[\eta]$ von 0,39. Die Adhäsion an Aluminium ist höher als an Zellophan bei 35% rel. Luftfeuchtigkeit. Die Abhängigkeit der Größe $[\eta]$ von der Klebetemperatur wird, wie theoretisch ableitbar, zu $[\eta]^{1/2a} = K - B/T$ gefunden. Keine Abhängigkeit der Adhäsion vom Lösungsmittel wurde bei Dioxan, Azeton und Tetrachlorkohlenstoff gefunden, dagegen im Fall des Azetons eine erhebliche Zunahme mit dem Wassergehalte bis zu einem Maximum bei 3,45% Wasser; dies gilt für Aluminium, nicht aber für Zellulose. Niedrige Luftfeuchtigkeit verbessert die Adhäsion hydrophober Polymerer, während polar gebaute Polymere nur von hohen Feuchtigkeitsgehalten eine Verbesserung der Adhäsion erfahren. Die Adhäsion eines Mischpolymerisates aus Vinylchlorid und Vinylazetat zeigt mit wachsendem Maleïnsäuregehalt eine Zunahme bis zu einem Maximum beim Molenbruch 0,016 (Aluminium als Substrat). Die Adhäsion nimmt mit steigender Temperatur zu bis zu einem Maximum. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schwabe, K.-Meinsberg, **Rohstoffprobleme in der Zellstoff- und Papierindustrie.** (Die Technik **3**, 123, 1948).

Die gegenwärtige Lage der Holzversorgung der Zellstoff- und Papierindustrie in Deutschland zwingt zur Suche nach Einsparungsmöglichkeiten, welche eingehend besprochen werden. Durch geeignete Entrindeverfahren, Verwendung von Äste- und Abfallholz zur Pappeherstellung, Ausbeutesteigerung bei der (Papier-) Zellstoffkochung und durch Ersatz von Zellstoff durch einen allerdings in seiner Güte noch zu verbessernden Holzschliff ließen sich ca. 10% des Faserholzes einsparen. Bei der Papiererzeugung könnte vor allem durch Erhöhung des Füllstoffgehaltes Holz eingespart werden. Auf die Möglichkeit einer erhöhten Faserrückgewinnung aus dem Abwasser wird hingewiesen. Die Heranziehung landwirtschaftlicher Nebenprodukte, wie Raps-, Rüben-, Maisstroh und Kartoffelkraut vor allem für die Holzschlifferzeugung wird erörtert. Trautvetter (Troisdorf)

Egerton, G. S., **Die Lichteinwirkung auf mit Duranol-Dispersol, S. R. A. und Solacet gefärbten Zelluloseazetat- und Nylon-Fasern.** (J. Soc. Dyers Colourists **64**, 336, 1948).

Der photochemische Abbau von Zelluloseazetat- und Nylonfasern, die mit dispergierbaren und löslichen Azetat-Farbstoffen gefärbt waren, wurde untersucht. Die Fasern wurden bei trockner und mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre dem Sonnenlicht ausgesetzt und danach ihre Reißfestigkeit bestimmt. Viele Azetat-Farbstoffe erhöhen beträchtlich einen Abbau der Nylonfasern, während sie sich auf den Abbau der Zelluloseazetat-Faser weniger stark auswirken. In einigen Fällen ist die Festigkeitsabnahme der gefärbten Zelluloseazetate geringer als die der ungefärbten Proben unter gleichen Bedingungen.

Azetat-Farbstoffe, die Nylon abbauen, erhöhen gleichfalls den Abbaugrad ungefärbter Baumwolle, die in der Nähe der gefärbten Nylon- und Azetatfasern liegt und gleicherweise bestrahlt wird. (Der Farbstoff kann hierbei auch als Film auf einer Glasunterlage vorliegen). Auch Zelluloseazetat-Fasern, die mit TiO_2 mattiert sind, wirken abbauend auf ungefärbte Baumwolle. Bei ungefärbten Nylon- und Azetat-Fasern, die in der Nähe dieser Farbstoffe bestrahlt werden, ist dagegen ein wesentlich kleinerer, abbauender Effekt zu verzeichnen.

Diese Erscheinungen lassen sich dadurch erklären, daß man die Abbauvorgänge dieser Tex-

tilien als Oxydationsprozesse ansieht. Sie erfolgen in zwei Stufen. Der Farbstoff fungiert hierbei als Sensibilisator. Er adsorbiert Lichtenergien und aktiviert damit den Luftsauerstoff. Im Gegensatz zum Zelluloseazetat ist gegen diesen Sauerstoff besonders Nylon empfindlich. Im zweiten Stadium bildet dieser aktive Sauerstoff mit dem Wasserdampf der Luft Wasserstoffsuperoxyd. Durch H_2O_2 wird besonders Baumwolle abgebaut, während sich Nylon und Zelluloseazetate gegen H_2O_2 einigermaßen resistent erweisen. Für diese Theorie spricht auch die Erscheinung, daß Nylon, das in trockener Luft ziemlich abgebaut wird, in feuchter Atmosphäre keinen stärkeren Abbau erfährt.

Daneben wird auf die Beziehung zwischen der Lichtechtheit der Farbstoffe und dem Abbaugrad der Textilien eingegangen. Viele Farbstoffe, die den photochemischen Abbau der Nylonfaser begünstigen, sind auf Nylon auch nicht lichtbeständig.

D. Teves (Wiesbaden-Kostheim)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben

Göttner, G. H.-Hannover, **Neue Kennzahlen für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Schmierstoffen.** (Erdöl und Kohle **2**, 17, 1949).

Zur Bewertung von Schmierstoffen dient ihr Viskositäts-Temperatur-Verhalten (V.-T.-Verhalten), für welches neue Kennzahlen definiert werden: 1. Eine absolute V.-T.-Kennzahl $M\eta$ (V.-T.-Modul $= 10^3/2, 3 \cdot d \ln \eta / dT$), die den Einfluß des V.-T.-Verhaltens auf den Schmiervorgang kennzeichnet. 2. Drei relative V.-T.-Kennzahlen: Die Paraffin-Proportion (für dynamische Viskosität) und Paraffin-Relation (für kinematische Viskosität), definiert als das Verhältnis (10. $M\eta$ (M_z) der zu bewertenden Verbindung bei T^0) ($M\eta$ (M_z) des bei T^0 isoviskosen n-Paraffins) und die Normal-Relation, die sich auf eine Serie hochwertiger Schmieröle bezieht und definiert ist als N. R. $=$ (10. M_z der zu bewertenden Flüssigkeit bei 50^0) (M_z des bei 50^0 isoviskosen Gliedes der „Normalölreihe"). Die Brauchbarkeit für den jeweiligen Anwendungszweck und die Vorzüge der neuen V.-T.-Kennzahlen gegenüber den bisher bekannten werden hervorgehoben. W. Trautvetter (Troisdorf)

Schneider, K. W., **Die Untersuchung nordwestdeutscher Rohöle unter Anwendung einer chromatographischen Analysenmethode.** (Erdöl und Kohle **2**, 87, 1949).

Die für zahlreiche nordwestdeutschen Erdöle nach statistischer Auswertung umfangreichen Untersuchungsmaterials gefundene Regel, daß oberflächennahe Öle gegenüber den tieferliegenden höhere Dichte, Viskosität und mittlere Siedepunkte aufweisen, findet dadurch ihre Erweiterung, daß mit Hilfe der Adsorptionsanalyse ein mit der Dichte zunehmender Gehalt an hochmolekularen und polaren Verbindungen und abnehmender Gehalt an farblosen Ölen und kristallisierbaren Substanzen nachgewiesen wird. Dieses Ergebnis zusammen mit dem an Ölen verschiedener Tiefenlagen der gleichen Lagerstätten beobachteten Befund, daß das tiefstliegende und von Einflüssen der Erdoberfläche weitestgehend geschützte Öl auch den geringsten Naphthengehalt besitzt, stützen die Krejci-Grafsche Tiefentheorie für naphthenbasische Öle wonach diese unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs aus paraffinbasischen Ölen nach deren Einwanderung in oberflächennahe Gebiete entstanden zu denken sind (was thermodynamisch wahrscheinlich ist). W. Trautvetter (Troisdorf)

m) Nahrungsmittelchemie

Kielhöfer, E., **Tylose als Weinschönungsmittel.** (Z. Lebensm. Unters. u. Forsch. **88**, 76, 1948).

Um kolloide Trübungsstoffe und Schwebestoffe aus Wein zu entfernen, verwendete man seither meist Gelatine alleine oder gemeinsam mit Tannin. Wegen Verknappung der ersteren führte Verf. Versuche durch, diese mit einer der im Handel befindlichen Tylosesorten durchzuführen. Er stellte fest, daß die Sorte SL 100 besser geeignet war, als die Sorte SL 25, weil letztere in wässriger Lösung einen geringeren Viskositätsgrad aufweist als erstere. Durch die Schönung mit Tylose wurde der Wein weder geschmacklich noch chemisch verändert. Die alleinige Anwendung von Tylose genügt nur bei gerbstoffreichen Weinen. Es empfiehlt sich daher die Kombination mit Tannin, wie dies ja auch bei der Verwendung mit Gelatine üblich ist. Auch in Verbindung mit der Blauschönung (Fällung der Eisen, Kupfer und Zinksalze mit Ferrozyankalium) hat sich diese Kombination bewährt. Die Glanzhelle der Tannin-Gelatineschönung wird allerdings nicht ganz erreicht. Beim Versagen letzterer Schönung wird aber durch Tylose eine Ausflockung erreicht. Geschmacksfehler werden durch die Tyloseschönung weniger verbessert als durch die Gelatineschönung. Ein besonderer Vorteil der Tyloseschönung ist die einfachere Herstellung der Lösung und, daß man nur die Hälfte oder ein Viertel der erforderlichen Gelatinemenge bei gleichem Gerbstoffzusatz benötigt. Auch ist die Lösung unbegrenzt haltbar.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Rotsch, A., **Enzymatische Studien beim Kohlehydratabbau.** (Getr., Mehl u. Brot **2**, 50 1948).

Obwohl Mehle der hinteren Passagen nach der Lintnerschen Methode eine gleich große oder sogar größere diastatische Kraftzahl hatten, als Malzmehle, ergaben sie beim Diastatisieren recht unbefriedigende Ergebnisse. Es zeigte sich, daß im ungekeimten Getreidekorn nur Beta-Amylase enthalten ist, die die Stärke nur bis zu höheren Dextrinen abbaut, während die Alphaamylase erst bei der Keimung auftritt und dann die gebildeten Dextrine bis zur Maltose abbauen kann. Durch Einwirkung von Weizenmalzmehl auf Weizen und Mais wurden in letzterem die doppelten bis dreifachen Mengen an Glukose gefunden gegenüber der im Weizen gebildeten. Die Glukosebildung wird durch Maltase einer Alpha-Glukosidase bewirkt, die aber durch irgendwelche Stoffe des Maismehles in noch unbekannterweise aktiviert wird. Bei der Trocknung der verzuckerten Produkte wird eine Abnahme des Süßungsgrades beobachtet, was durch eine Rückbildung zu nicht süßen höheren Kondensationsstufen erklärt wird.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen / Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Man kann es als eine Tat bezeichnen, die dem Verfassser und dem Verlag zur Anerkennung gereicht, wenn ersterer ein Werk verfaßte, das allen auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik arbeitenden Ingenieuren alle neuen Betrachtungsweisen uud Darstellungsarten der Vorgänge des Stoff- und Wärmeaustausches unter Berücksichtigung der im Ausland gewonnenen Erkenntnisse in einem geschlossenen Ganzen brachte.

Seifen · Öle · Fette · Wachse

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen

Von Dr. R. Lüde - Mannheim

2., verbesserte Auflage, XI/235 Seiten mit 62 Abbildungen 1949 brosch. DM 14,—, geb. DM 15,—

Technische Fortschrittsberichte Band 47

Aus dem Inhalt: I. Allgemeines — II. Pflanzliche Fette und Öle — III. Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung — IV. Ausgewählte Beispiele aus der Saatenverarbeitung — V. Die Betriebskontrolle — VI. Tierische Fette und Öle — VII. Tierkörperverwertung — VIII. Spülwasserfette — IX. Fettlösliche Vitamine — X. Synthetische Fettbildung — XI. Werkstoffe und Korrosionsschutz — XII. Schlußbetrachtung — XIII. Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse

Chemische Unterrichtsversuche

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten

Von Prof. Dr. H. Rheinboldt – Sao Paulo

2., verbesserte Auflage mit XVIII/352 Seiten mit 122 Abbildungen 1949 geb. DM 13,—
neu herausgegeben von Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont – Bonn

Aus dem Inhalt: Allgemeines — I. Grundstoff — II. Hydride — III. Halide — IV. Oxyde — V. Hydroxyde — VI. Oxosäuren und Oxosalze — VII. Peroxyde, Peroxosäuren und Peroxosalze — VIII. Sulfide — IX. Nitride — X. Carbide — Autorenregister — Sachregister

Theodor Steinkopff Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstr. 2

Filed in Stacks

In Kürze erscheint:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis ca DM 42,—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei rH-Untersuchungen

Dieses **erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode,** das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. – Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb. 1950 – Preis ca DM 17,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN